



TESIS - SF142502

**ANALISA STRUKTUR DAN SIFAT LISTRIK
LARUTAN PADAT Li, $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ DAN
 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ PADA MATERIAL FEROELEKTRIK
BEBAS TIMBAL $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$**

Dian Agustinawati
NRP 1114 2010 32

Dosen Pembimbing
Prof. Dr. Suasmoro, DEA

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL
JURUSAN FISIKA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016



THESIS - SF142502

**ANALYSIS OF STRUCTURE AND ELECTRICAL
PROPERTIES OF Li, $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ AND
 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ SOLID SOLUTION ON LEAD-FREE
FERROELECTRIC MATERIAL $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$**

Dian Agustinawati
NRP 1114 2010 32

Supervisor
Prof. Dr. Suasgoro, DEA

MAGISTER PROGRAM
MATERIAL SPECIALIST
PHYSICS DEPARTMENT
MATHEMATICS AND SCIENCE FACULTY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2016

**ANALISA STRUKTUR DAN SIFAT LISTRIK LARUTAN
PADAT Li, $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ DAN $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ PADA
MATERIAL FEROELEKTRIK BEBAS TIMBAL
 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$**

**Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)**

**di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

Oleh:

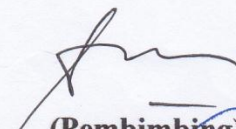
**DIAN AGUSTINAWATI
NRP. 1114 2010 32**

**Tanggal Ujian
Periode Wisuda**

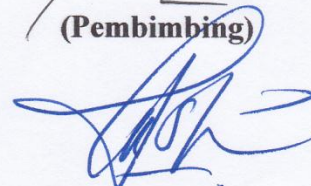
**: 22 Juni 2016
: September 2016**

Disetujui Oleh:

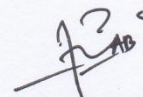
**1. Prof. Dr. Suasgoro, DEA
NIP.19550210 198010 1 001**


(Pembimbing)

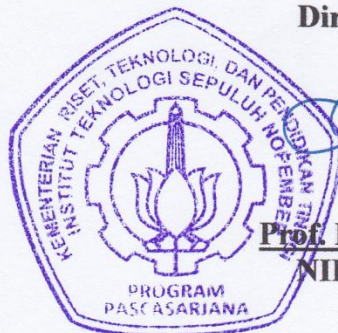
**2. Dr. Mashuri
NIP. 19691216 199402.1.001**

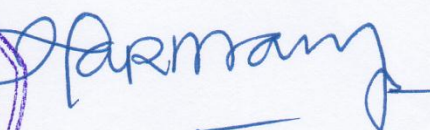

(Penguji)

**3. Dr. Malik Anjelh Baqiya, M.Si
NIP. 19821020 200812.1.003**


(Penguji)

Direktur Program Pascasarjana




**Prof. Ir. Djauhar Manfaat, M.Sc. Ph.D
NIP. 196012021987011001**

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

**ANALISA STRUKTUR DAN SIFAT LISTRIK LARUTAN
PADAT Li, (Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ DAN (Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ PADA
MATERIAL FEROELEKTRIK BEBAS TIMBAL
(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃**

Nama Mahasiswa : Dian Agustinawati
NRP : 1114 2010 32
Pembimbing : Prof. Dr. Suasmoro, DEA

ABSTRAK

Penelitian yang dilakukan bertujuan untuk mengetahui peranan Li, BCT dan BST terhadap struktur dan sifat listrik pada material ferroelektrik berbasis niobat (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃. Material KNN dan (K_{0.5}Na_{0.4}Li_{0.1})NbO₃ disintesis dengan menggunakan metode reaksi padat sedangkan (K_{0.4}Na_{0.4}Ba_{0.16}Ca_{0.04})(Nb_{0.8}Ti_{0.2})O₃ dan (K_{0.4}Na_{0.4}Ba_{0.16}Sr_{0.04})(Nb_{0.8}Ti_{0.2})O₃ disintesis dengan menggunakan gabungan metode reaksi padat dan kopresipitasi oksalat. Serbuk KNN dikalsinasi pada temperatur 700°C/2jam, KNLN 750°C/2jam sedangkan KNN-BCT direkalsinasi pada temperatur 900°C/2jam dan KNN-BST 700°C/2jam. Bubuk hasil kalsinasi dan rekalsinasi selanjutnya dibentuk pelet dan disinter pada temperatur 1125°C/4jam untuk KNN, 1100°C/2jam untuk KNLN, 1100°C/6jam untuk KNN-BCT dan 1200°C/2jam untuk KNN-BST. Kajian meliputi analisis struktur kristal melalui difraksi sinar-X dan XANES, analisis mikrostruktur dengan SEM, dan analisis sifat listrik yang meliputi konstanta dielektrik dan impedansi kompleks dengan *impedance analyzer*. Dari hasil analisis XRD diketahui bahwa penambahan Li, BCT dan BST merubah struktur KNN dari perovskite orthorombik menjadi perovskite tetragonal. Ukuran rerata butir KNN dan KNLN adalah 1-1,2 µm. Dari analisis XANES diketahui penurunan intensitas ketika penambahan Li diberikan pada KNN menunjukkan adanya penurunan sifat metalik. Penambahan Li menyebabkan dielektrisitas dan suhu curie KNN meningkat sedangkan penambahan BCT dan BST menyebabkan turunnya dielektrisitas dan suhu curie KNN.

Kata kunci: Dielektrik, Bebas Timbal, Perovskite, Niobat

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

**ANALYSIS OF STRUCTURE AND ELECTRICAL
PROPERTIES OF Li, (Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃ AND (Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃
SOLID SOLUTION ON LEAD-FREE FERROELECTRIC
MATERIAL (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃**

By : Dian Agustinawati
Student Identity Number : 1114 2010 32
Supervisor : Prof. Dr. Suasmoro, DEA

ABSTRACT

Structure and electrical properties of Li, BCT and BST solid solution on lead-free ferroelectric material (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ were characterized. Material KNN and (K_{0.5}Na_{0.4}Li_{0.1})NbO₃ synthesized by using solid state reaction while (K_{0.4}Na_{0.4}Ba_{0.16}Ca_{0.04})(Nb_{0.8}Ti_{0.2})O₃ and (K_{0.4}Na_{0.4}Ba_{0.16}Sr_{0.04})(Nb_{0.8}Ti_{0.2})O₃ were synthesized using a combination of solid state reaction and coprecipitation oxalate method. KNN powder was calcined at a temperature of 700°C/2h, KNLN 750°C/2h while KNN-BCT was recalcined at a temperature of 900°C/2h and KNN-BST 700°C/2h. Recalcined and calcined powders were sintered at temperatures of 1125°C/4 h for KNN, 1100°C/2h for KNLN, 1100°C/6h for KNN-BCT and 1200°C/2h for KNN-BST. The analysis of crystal structure by X-ray diffraction and XANES, microstructure analysis by SEM, and analysis of electrical properties include dielectric constant and complex impedance by an impedance analyzer. From XRD pattern analysis was known that the addition of Li, BCT and BST changed the structure of perovskite orthorombik KNN into tetragonal perovskite. An average size of grain of KNN dan KNLN was 1-1.2 µm. From XANES analysis was known that decreasing of KNN intensity when addition of Li showed a decrease metallic properties. Li addition was caused dielectric properties and curie temperature of KNN increase while the addition of BCT and BST were caused a drop dielectric properties and curie temperature of KNN.

Key word: Dielectric, Lead-Free, Perovskite, Niobat

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala berkah dan izin-Nya penulis dapat menyelesaikan Tesis sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelar Magister Sains (M.Si) pada jurusan Fisika FMIPA ITS Surabaya dengan judul: **“ANALISA STRUKTUR DAN SIFAT LISTRIK LARUTAN PADAT Li, $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ DAN $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ PADA MATERIAL FEROELEKTRIK BEBAS TIMBAL $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ”**.

Penulis menyadari bahwa terselesaikannya penyusunan Tesis ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Suasgoro selaku dosen pembimbing tesis yang sudah penulis anggap sebagai ayah tercinta yang senantiasa memberikan bantuan, bimbingan, wawasan, dan motivasi sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis.
2. Drs. Mashuri dan Dr. Malik Anjleh selaku dosen penguji atas saran, kritik, masukan, dan arahnya sehingga memperluas wawasan penulis.
3. Dr. Yono Hadi Pramono, selaku Ketua Jurusan Fisika FMIPA ITS yang telah memberikan kemudahan sarana kepada penulis selama kuliah sampai terselesaikannya tesis ini.
4. Seluruh Staf Pengajar dan Laboran di Jurusan Fisika FMIPA ITS, terimakasih atas pendidikan, ilmu pengetahuan, bantuan dan motivasi yang telah diberikan.
5. Mas Bayu, suami tercinta. Untuk dukungan, doa dan bantuannya yang luar biasa selama hampir setahun ini.
6. Bapak, Ibu, Mama, dan Papa tercinta. Terima kasih atas semangat dan do'a restu yang telah diberikan kepada penulis selama ini.
7. Adek-adek tersayang: Jaenuri, Reny Wulandari dan Devi Larasati untuk dukungan dan doanya selama ini.

8. Farah Aulia R dan Budiana, teman terbaik sejak mahasiswa S1, untuk dukungan, bantuan serta untuk momen-momen sedih dan bahagia yang telah kita lalui bersama selama 6 tahun ini.
9. Rekan satu tim : Nur Lailiyah Isnaini, Alfian Sembayu, Muhaimin, Pulung Subuh, Fitriana, Umi Nuraini, dan SR Adikaning Rani. Keluarga tempat berbagi cerita suka duka selama menjadi mahasiswa.
10. Segenap pihak yang berkontribusi dalam penyelesaian tesis ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari sepenuhnya atas keterbatasan ilmu pengetahuan dan kemampuan yang dimiliki, oleh karena itu penulis berharap akan menerima kritik dan saran yang bersifat membangun demi kesempurnaan penulisan tesis ini. Semoga penelitian ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan serta memberikan inspirasi bagi pembaca untuk perkembangan yang lebih lanjut.

Surabaya, Juni 2016

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	i
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan Penelitian.....	2
1.4 Manfaat Penelitian.....	3
BAB 2 LANDASAN TEORI	
2.1 Stuktur Material Berbasis Niobat	5
2.2 Sintesis Material Berbasis Niobat.....	6
2.3 Karakterisasi Struktur Material	7
2.3 Karakterisasi Listrik Material	9
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Peralatan dan Bahan	11
3.2 Prosedur Kerja	11
3.3 Karakterisasi Bahan.....	12
3.4 Diagram Alir Penelitian.....	14
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Sintesis dan Analisa Struktur.....	15

4.2 Karakterisasi Listrik	22
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan.....	37
5.2 Saran	37
DAFTAR PUSTAKA	39
LAMPIRAN	43
BIOGRAFI PENULIS	49

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Hasil Analisa Kuantitatif dari Sistem Berbasis KNN	18
Tabel 4.2	Hasil Uji Densitas dari Sistem Berbasis KNN	20

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Pola XRD serbuk KNN untuk Variasi Temperatur Kalsinasi	5
Gambar 2.2	Volatilitas Unsur Alkali	7
Gambar 2.3	Spektrum XANES Nb K-edge	8
Gambar 2.4	Variasi Konstanta Dielektrik (a) dan Dielektrik <i>loss</i> (b) terhadap Frekuensi	10
Gambar 3.1	Diagram Alir Penelitian untuk Material Berbasis KNN	14
Gambar 4.1	Pola Difraksi Sampel Serbuk : (a) KNN, (b) KNLN, (c) BCT dan (d) BST setelah Kalsinasi	16
Gambar 4.2	Pola Difraksi Sampel Pelet: (a) KNN, (b) KNLN, (c) KNN-BCT dan (d) KNN-BST setelah Sintering	17
Gambar 4.3	Mikrostruktur KNN (A) dan KNLN (B)	20
Gambar 4.4	Pola XANES sampel (a) KNN dan KNLN (b) Metal Nb	21
Gambar 4.5	Konstanta Dielektrik dan Temperatur Curie (a) KNN dan (b) KNLN	23
Gambar 4.6	Konstanta Dielektrik dan Temperatur Curie (a) KNN dan (b) KNN-BCT	24
Gambar 4.7	Konstanta Dielektrik dan Temperatur Curie (a) KNN dan (b) KNN-BST	25
Gambar 4.8	Mekanisme Polariasasi Muatan Ruang dan Polarisasi Dipol	26
Gambar 4.9	Faktor Disipasi pada Temperatur 100°C	28
Gambar 4.10	Konduktivitas Dielektrik pada Temperatur 100°C	29
Gambar 4.11	Nilai <i>Quality Factor</i> pada temperatur 100°C	30

Gambar 4.12	Plot Cole-Cole untuk Temperatur 380°C	31
Gambar 4.13	Plot Konduktivitas sebagai Fungsi Temperatur	32

DAFTAR LAMPIRAN

A.	Gambar Pola XRD Hasil Refinement.....	43
B.	Rekap Perhitungan Densitas Relatif.....	44
C.	Perhitungan Energi Aktivasi.....	44

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Material feroelektrik dengan struktur perovskite banyak dimanfaatkan dalam aplikasi elektronik, misalnya $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ digunakan sebagai *transducer*, *actuator* dan sensor (Fu, J. S., 2009). Material berbasis timbal disukai oleh dunia industri karena sifat kelistrikannya yang unggul yaitu dengan temperature Curie berkisar pada daerah 250-400°C dengan d_{33} berkisar pada 400-500 pC/N (Saito, et al, 2004). Namun, unsur timbal (Pb) yang beracun dan cukup banyak terkandung dalam $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ membuat material tersebut berdampak negatif terhadap kesehatan dan lingkungan. Oleh karena itu banyak peneliti yang kemudian termotivasi untuk mengembangkan material bebas timbal dengan sifat yang sejenis sebagai alternatif, salah satunya adalah material berbasis niobat. Hingga saat ini telah banyak penelitian yang dilakukan dengan menggunakan beberapa variasi metode dan bahan.

Namun belum banyak peneliti yang mengembangkan material berbasis niobat dengan penambahan Li, serta belum banyak pula yang mengembangkan material feroelektrik dari penggabungan material berbasis niobat-titanat. Beberapa peneliti yang meneliti material ini diantaranya Kumar dkk yang berhasil mengembangkan sistem $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (selanjutnya ditulis KNN) dengan konstanta dielektrik 648 pada suhu kamar dan temperatur kritis 372°C (Kumar, et al, 2013). Sedangkan W.Cho mengembangkan sistem $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3)-x(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3)$ (selanjutnya ditulis KNN-BCT) dengan konstanta dielektrik 1000 untuk $x=0,10$ dan temperatur kritis 300°C. Mengamati sifat kelistrikan dari BST, Golmohammad, dkk menemukan nilai konstanta dielektrik untuk bahan $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (selanjutnya ditulis BST) yang disintesis dengan metode sol gel pada suhu ruang berada pada rentang 6.357 hingga 9.447 pada frekuensi antara 120 Hz hingga 10 kHz. Dalam penelitian lain, Hongliang Du (2009) menemukan nilai maksimum permitivitas $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ mendekati 2.500 pada rentang suhu 100°C-250°C dengan dielektrik *loss* kurang dari 4%. Dengan memberikan doping Li, Rongxia Huang dkk berhasil mengembangkan material

$(\text{K}_{0,462}\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,058})_{1+x}\text{NbO}_3$ dengan konstanta dielektrik 704,4 dengan temperatur kritis 450°C .

Berdasarkan pada hasil beberapa riset yang telah dipaparkan, maka pada penelitian ini dilakukan sintesis larutan padat $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,4}\text{Li}_{0,1})\text{Nb}_2\text{O}_3$ (selanjutnya ditulis KNLN) dengan menambahkan Li pada KNN untuk mengetahui lebih lanjut mengenai peranan Li dalam material KNN, khususnya terhadap struktur dan sifat listrik. Selain itu, untuk mengetahui peranan BCT dan BST pada struktur dan sifat listrik material KNN juga dilakukan penggabungan material berbasis niobat dan titanat yakni KNN dengan BCT serta KNN dengan BST menggunakan kombinasi metode reaksi padat dan kopresipitasi oksalat. Hal ini dilakukan dengan harapan terbentuknya material feroelektrik berstruktur perovskite murni yang tangguh secara mekanik dan memiliki sifat listrik yang unggul.

1.2 Perumusan Masalah

Permasalahan yang mendasari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimanakah cara menyintesis fasa tunggal material feroelektrik bebas timbal KNN, KNLN, KNN-BCT dan KNN-BST
2. Apakah peranan Li, BCT dan BST dalam struktur material feroelektrik bebas timbal KNN
3. Apakah peranan Li, BCT dan BST dalam sifat listrik dari material feroelektrik bebas timbal KNN

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan:

1. Menyintesis material feroelektrik bebas timbal berstruktur perovskite fasa tunggal KNN, KNLN, KNN-BCT dan KNN-BST
2. Mengetahui peranan Li, BCT dan BST terhadap struktur material feroelektrik bebas timbal KNN.
3. Mengetahui peranan Li, BCT dan BST terhadap sifat listrik material feroelektrik bebas timbal KNN.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan mampu menghasilkan material feroelektrik ramah lingkungan dengan sifat listrik yang baik sehingga dapat digunakan sebagai alternatif dari material berbasis timbal pada berbagai aplikasi elektronik.

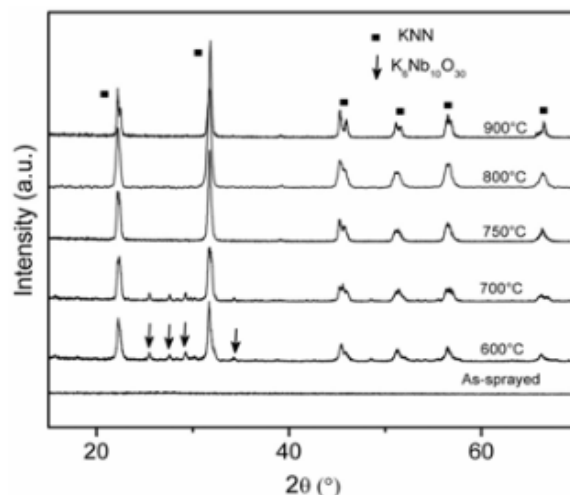
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 2

LANDASAN TEORI

2.1 Struktur Material Berbasis Niobat

Material berbasis niobat diketahui memiliki struktur perovskite dengan rumus umum ABO_3 . Model struktur perovskite standar berbasis kubik dengan atom oksigen berada di setiap muka kubus, atom A berada di setiap pojok kubus dan atom B berada di pusat kubus. Namun, material berstruktur perovskite dapat memiliki basis kisi kubik, tetragonal, orthorombik dan sebagainya (Suasmoro, 2000). Bahan feroelektrik dengan struktur perovskite dapat menjadi penyimpan muatan listrik yang baik akibat terbentuknya polarisasi pada bahan. Mekanisme terbentuknya polarisasi dapat dijelaskan akibat adanya transisi fasa tetragonal menjadi kubik pada suhu tertentu yang dikenal dengan suhu Curie. Sehingga dengan pemberian medan listrik yang relatif kecil, akan terjadi pergeseran kation di pusat kisi akibat interaksi Coulomb sehingga terjadi polarisasi pada bahan. Polarisasi akan menimbulkan distorsi kristal yang membuatnya bersifat dipol sehingga pada skala makroskopis terjadi pemisahan muatan positif dan negatif atau dengan kata lain material bersifat dielektrik.



Gambar 2.1 Pola XRD Serbuk KNN untuk Variasi Temperatur Kalsinasi (Sumber: López-Juárez et al., 2011).

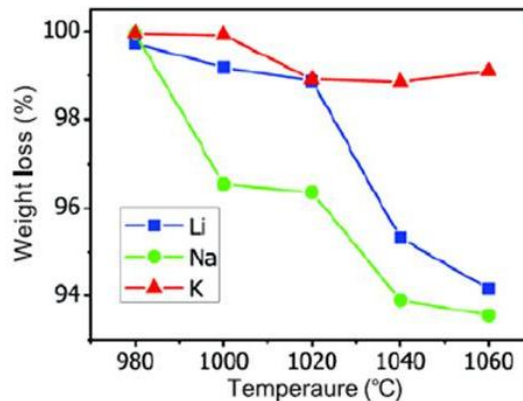
Dari perkembangan penelitian yang dilakukan, diketahui bahwa material berstruktur perovskite tidak hanya diperoleh dari kation bervalensi +2 pada situs

A dan +4 pada situs B seperti pada BaTiO_3 . Kation bervalensi +1 seperti Li, K, Na juga dapat berada di situs A perovskite dengan kation bervalensi +2 seperti Nb, Ta, Sb pada situs B. Lopez berhasil mengembangkan sistem $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ dengan pola difraksi seperti pada gambar 2.1 dimana pada kalsinasi 700°C terbentuk fasa baru yang teridentifikasi sebagai $\text{K}_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, fasa ini menghilang ketika suhu kalsinasi dinaikkan. Kumar dkk (2013) juga berhasil mengembangkan sistem $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ yang menghasilkan konstanta dielektrik 648 pada suhu kamar dan temperatur kritis 372°C . Dengan material yang sama, Amalia (2015) menemukan bahwa fasa tunggal $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ yang disintesis dengan metode reaksi padat terbentuk pada suhu kalsinasi 700°C selama 2 jam dan memiliki struktur perovskite orthorombik.

Hongliang Du (2009) dengan menambahkan $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$ pada $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ menemukan adanya perubahan struktur dari perovskite orthorombik menjadi perovskite tetragonal, pseudokubik lalu kubik. $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ memiliki dua puncak dielektrik yang berhubungan dengan transisi fasa orthorombik-tetragonal pada suhu sekitar 200°C dan transisi tetragonal-kubik pada suhu sekitar 400°C . Penambahan $\text{Ba}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$ ke sistem KNN menimbulkan terbentuknya hanya satu puncak dielektrik dan dapat menurunkan suhu Curie. Penambahan komposisi BCT menurunkan suhu Curie dan konstanta dielektrik (Cho, 2012).

2.2 Sintesis Material Berbasis Niobat

Ada banyak jenis metode sintesis material keramik berbasis niobat salah satunya adalah metode reaksi padat. Metode reaksi padat adalah salah satu metode sintesis yang disukai karena prosedur dan pemilihan bahan dasarnya yang relatif lebih mudah. Selain metode ini banyak metode lain yang dapat digunakan dalam sintesis KNN yakni *hot pressing*, *hot isostatic pressing* atau *spark plasma sintering* dan metode *sol gel* (Hai-Tao, 2015). Meskipun bisa menghasilkan densitas dan sifat piezoelektrik yang lebih baik dibandingkan dengan metode reaksi padat, ketiga metode ini membutuhkan parameter-parameter yang cukup rumit sehingga tidak cocok untuk aplikasi komersil terkait dengan biaya produksi (K.Chandramani, 2010).



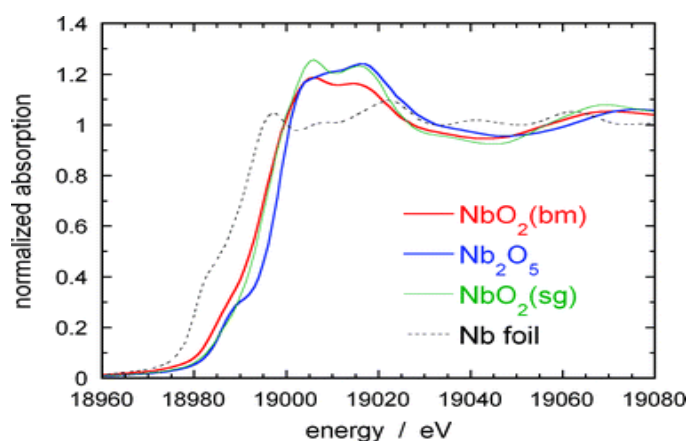
Gambar 2.2 Volatilitas Unsur Alkali (Wang, Y.L., et al, 2012)

Bagaimanapun, cukup sulit untuk melakukan sintesis material KNN dengan reaksi padat pada suhu tinggi karena sifat unsur potasium yang mudah menguap pada temperatur tinggi dan ketidakstabilan fasa kristal nya (Yongyang, 2015). Hal serupa juga diungkapkan oleh Wang et al (2012) dengan menunjukkan volatilitas unsur alkali sebagai prosentase pengurangan massa terhadap kenaikan temperatur seperti pada gambar 4.2. Untuk mengatasi permasalahan volatilitas yang dapat menghambat proses pembentukan fasa tunggal KNN maka dalam sintesis perlu ditambahkan excess. Dari gambar 2.2 terlihat bahwa unsur Li dan Na memiliki volatilitas yang jauh lebih tinggi sehingga dalam praktiknya excess yang diberikan untuk Li dan Na harus lebih banyak dibandingkan K.

2.3 Karakterisasi Struktur Material

Dalam analisa struktur suatu material dapat menggunakan beberapa cara misalnya dengan sinar karakteristik pada uji XRD. Sinar karakteristik digunakan dalam penelitian mengenai material karena sinar ini memiliki panjang gelombang $1,54 \text{ \AA}$ yang mana nilai ini setara dengan kisi kristal suatu material. Jika sinar karakteristik dikenakan pada kristal maka memenuhi hukum Bragg, dan karena setiap jenis bahan itu unik maka akan diperoleh pola difraksi yang berbeda-beda antara bahan satu dengan bahan yang lainnya (Cullity, 1956). Untuk memperoleh info struktur material yang diuji, selanjutnya pola difraksi ini dianalisa kuantitatif dengan menggunakan metode *refinement Rietveld* yaitu mencocokkan pola difraksi hasil eksperimen (data terukur) dengan model struktur yang ada di dalam database (Yang, 2008).

Analisa lebih mendalam mengenai struktur suatu material dapat dilakukan dengan *X-ray Absorption Near Edge Structure* (XANES). Berbeda dengan XRD, XANES menggunakan konsep efek fotolistrik sinar-x dimana foton sinar-x menumbuk elektron keluar dari orbitnya. Elektron dengan energi kinetik rendah ini menghasilkan hamburan yang kemudian diserap oleh atom-atom tetangga membentuk interferensi antara bagian yang diserap dengan bagian yang terhambur. Efek interferensi kuantum ini selanjutnya terbaca dalam bentuk spektrum XANES yang digunakan dalam analisa jarak antar atom dengan atom tetangga, karakteristik ikatan dan struktur lokal (Hande et al, 2011).



Gambar 2.3 Spektrum XANES Nb K-edge (Sasaki et al, 2008).

Spektrum XANES dapat terdiri atas 3 daerah yakni *pre-edge* dan *edge* dan XANES. Kehadiran daerah pre-edge menjadi indikator dari kesimetrian struktur lokal dan pemenuhan penempatan orbital. Sedangkan daerah edge terbentuk ketika elektron inti menyerap energi sama atau lebih besar dari energi ikat nya. Edges diberi nama sesuai dengan kulit dimana elektron inti ini berasal, misal Nb L_3 -edge yang berarti elektron inti berasal dari kulit L_3 pada atom Nb. Pada bagian maksimum edge akan terbentuk puncak yang dikenal dengan sebutan *white lines* dengan intensitas tergantung pada jenis atom dari elektron inti dan jumlah orbital kosong di *final state*. *Final state* untuk L_2 atau L_3 -edge adalah subkulit d dan s. Intensitas *white lines* secara kualitatif menunjukkan jumlah orbital d yang belum terisi penuh dan menjadi indikator karakteristik metalik suatu material. Interaksi

antara elektron berenergi kinetik rendah yang terhambur dengan atom tetangga membentuk daerah XANES (Bunker, 2010).

2.4 Karakterisasi Listrik Material

Bahan dielektrik adalah bahan yang tidak memiliki muatan bebas yang berpengaruh penting terhadap sifat kelistrikan bahan tersebut (Utomo, 2013). Salah satu contoh bahan dielektrik adalah KNN. $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ memiliki dua puncak dielektrik yang berhubungan dengan transisi fasa orthorombik-tetragonal pada suhu sekitar 200°C dan transisi tetragonal-kubik pada suhu sekitar 400°C. Sifat listrik material dielektrik KNN sebagai fungsi frekuensi dapat diperoleh dengan menggunakan *impedance analyzer* ataupun LCR meter. Parameter berupa nilai kapasitansi yang diperoleh dari hasil pengukuran listrik dapat digunakan untuk menentukan nilai permitivitas relatif atau konstanta dielektrik (k) material pada berbagai frekuensi dengan menggunakan persamaan berikut:

$$k = \frac{Cd}{\epsilon_o A} \quad (2.1)$$

dengan C adalah nilai kapasitansi, d adalah tebal material dielektrik yang memisahkan dua plat sejajar atau elektroda, ϵ_o adalah permitivitas ruang hampa dan A adalah luas penampang material dielektrik. Selain frekuensi, konstanta dielektrik juga dipengaruhi oleh suhu yang mengikuti hukum Curie-Weiss:

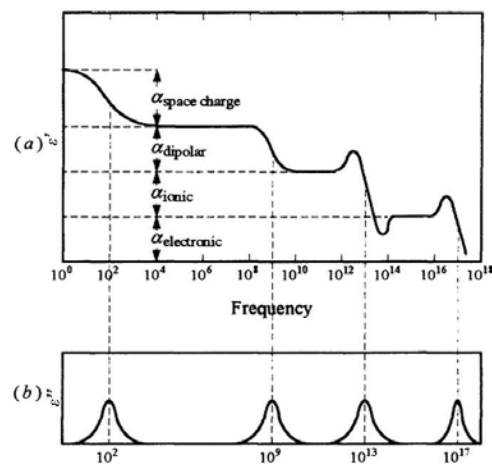
$$k = \frac{A}{T - \theta_c} \quad (2.2)$$

dimana A adalah tetapan yang bergantung pada jenis material dan θ_c adalah temperatur yang mendekati temperatur curie T_c . Berdasarkan persamaan 2.2, konstanta dielektrik mengalami peningkatan seiring bertambahnya temperatur dan mencapai maksimum ketika T mendekati θ_c . Hal ini terkait dengan polarisasi maksimum yang terjadi di sekitar temperatur kritis tersebut akibat adanya perubahan fasa (Suasmoro, 2000).

Faktor kehilangan (*loss factor*) merupakan kriteria yang penting dan berguna pada dielektrik yang digunakan sebagai material insulator. *Loss factor* pada material dielektrik ditunjukkan dari persamaan (2.3) sebagai berikut:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.3)$$

Energi yang hilang (*loss energy*) pada material keramik merupakan hasil perkalian antara konstanta dielektrik dan tangen dari δ . Sering digunakan invers dari $\tan \delta$, $Q = 1/\tan \delta$, disebut dengan faktor Q (Kingery, 1976).



Gambar 2.3 Variasi Konstanta Dielektrik (a) dan Variasi Dielektrik *loss* (b) terhadap Frekuensi (Barsoum, 2002).

Nilai konduktivitas suatu material bergantung dari sifat material tersebut. Semakin konduktif suatu material, maka nilai konduktivitas dari material tersebut semakin tinggi. Pada material dielektrik, nilai konduktivitasnya semakin rendah. Hal ini disebabkan karena material dielektrik bersifat resistif atau menghambat. Berikut merupakan persamaan (2.4) yang digunakan untuk menghitung besarnya nilai konduktivitas dielektrik pada suatu material (Moulson, A.J., 2003):

$$\sigma_{a.c.} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \tan \delta \quad (2.4)$$

Keterangan : ω = $2\pi f$
 ε_0 = permitivitas pada ruang hampa
 ε_r = permitivitas relatif

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Peralatan dan Bahan

3.1.1 Peralatan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini diantaranya adalah:

1. *Laboratory planetary milling* “Pulverisette 5” (Fritsch GmbH)
2. *Evaporator rotatif* “VV Micro” (Heidolph)
3. Furnace “Thermolyne” tipe F1500 (Barnstead)
4. Magnetik *stirrer*
5. *Crucible* dan plat alumina
6. Cetakan pelet dengan diameter 13 mm

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah:

1. Bubuk K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 dan Nb_2O_5
2. Asam oksalat ($H_2C_2O_4$)
3. Titanium Klorida ($TiCl_4$)
4. Bubuk $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ dan $SrCl_2 \cdot 2H_2O$
5. Akuades
6. Alkohol

3.2 Prosedur Kerja

Metode yang digunakan dalam sintesis serbuk KNN dan KNLN adalah metode reaksi padat. Sintesis KNN diawali dengan mencampurkan K_2CO_3 , Na_2CO_3 dan Nb_2O_5 dalam planetary milling menggunakan bola zirconia dengan kecepatan 150 rpm selama 1 jam dengan media alkohol. Hasil pencampuran dikeringkan menggunakan evapor rotatif untuk kemudian dikalsinasi pada temperatur $700^\circ C$ selama 2 jam. Sintesis KNLN menggunakan prosedur yang sama namun dilakukan dengan penambahan Li_2CO_3 dalam proses pencampuran dan kalsinasi dilakukan pada temperatur $750^\circ C$ selama 2 jam.

Serbuk BCT dan BST diperoleh dengan sintesis menggunakan metode kopresipitasi oksalat. Sintesis dilakukan dengan menyiapkan 3 jenis larutan menggunakan *magnetic stirrer*. Larutan pertama adalah campuran aquades dan

asam oksalat. Larutan kedua adalah campuran cairan TiCl_4 dengan aquades. Larutan ketiga diperoleh dengan mencampurkan serbuk $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dengan serbuk $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pada pembuatan BCT dan $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pada pembuatan BST kedalam larutan kedua. Campuran antara larutan kedua dan ketiga selanjutnya dicampurkan dengan larutan pertama selama 2 jam kemudian disaring untuk memperoleh endapan. Endapan dikeringkan dan dikalsinasi pada temperatur 750°C selama 2 jam untuk BCT dan 700°C selama 2 jam untuk BST.

Serbuk KNN-BCT dan KNN-BST diperoleh dengan mencampurkan serbuk KNN dan BCT/BST hasil kalsinasi dengan metode reaksi padat. Serbuk KNN dan BCT/BST ditimbang sesuai stokiometrinya dan dicampur menggunakan *planetary milling* dengan kecepatan 150 rpm selama 2 jam dalam media alkohol. Hasil pencampuran dikeringkan menggunakan evapor rotatif untuk kemudian direkalsinasi pada temperatur 900°C selama 2 jam untuk KNN-BCT dan 700°C selama 2 jam untuk KNN-BST.

Keempat jenis serbuk hasil kalsinasi yakni KNN, KNLN, KNN-BCT dan KNN-BST dibuat pelet berbentuk *disk* dengan diameter 13 mm dengan penekanan sebesar 50 MPa. Selanjutnya pelet disintering pada suhu 1125°C selama 4 jam untuk KNN, 1100°C selama 2 jam untuk KNLN, 1100°C selama 6 jam untuk KNN-BCT dan 1200°C selama 2 jam untuk KNN-BST.

3.3 Karakterisasi Bahan

Karakterisasi yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi beberapa jenis karakterisasi dan analisa yaitu:

1. Analisa Fasa dan Struktur

Difraksi sinar-X dilakukan untuk memperoleh pola XRD yang selanjutnya dianalisis untuk mengetahui fasa yang terkandung dalam bahan. Pengujian difraksi sinar-X menggunakan difraktometer tipe *Philips X'Pert MPD (Multi Purpose Diffractometer)* di Laboratorium Teknik Material ITS. Pengukuran dilakukan pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA dengan logam target Cu ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Analisis fasa dari pola XRD dilakukan dengan menggunakan program *Match!*. Dari data XRD juga dapat diperoleh parameter kisi bahan yang dilakukan melalui penghalusan pola

terhitung dan terukur menggunakan program *Rietica* yang berbasis metode Rietveld. Untuk menggali karakteristik struktur bahan dilakukan uji XANES di laboratorium sinkroton Thailand dengan analisa data dilakukan menggunakan *software* Athena.

2. Pengukuran Densitas

Pengukuran densitas dilakukan setelah sampel dipelet dan disinter. Pengukuran densitas ini dilakukan dengan menggunakan metode Archimedes yaitu dengan menimbang massa kering, massa basah, dan massa di dalam air dari pelet sampel. Nilai densitas sampel ρ dihitung dengan persamaan:

$$\rho = \frac{m_k}{m_b - m_a} \times \rho_a \quad (3.1)$$

dengan m_k adalah massa sampel saat kering, m_b adalah massa sampel saat basah, m_a adalah massa sampel saat berada di dalam air dan ρ_a adalah massa jenis air.

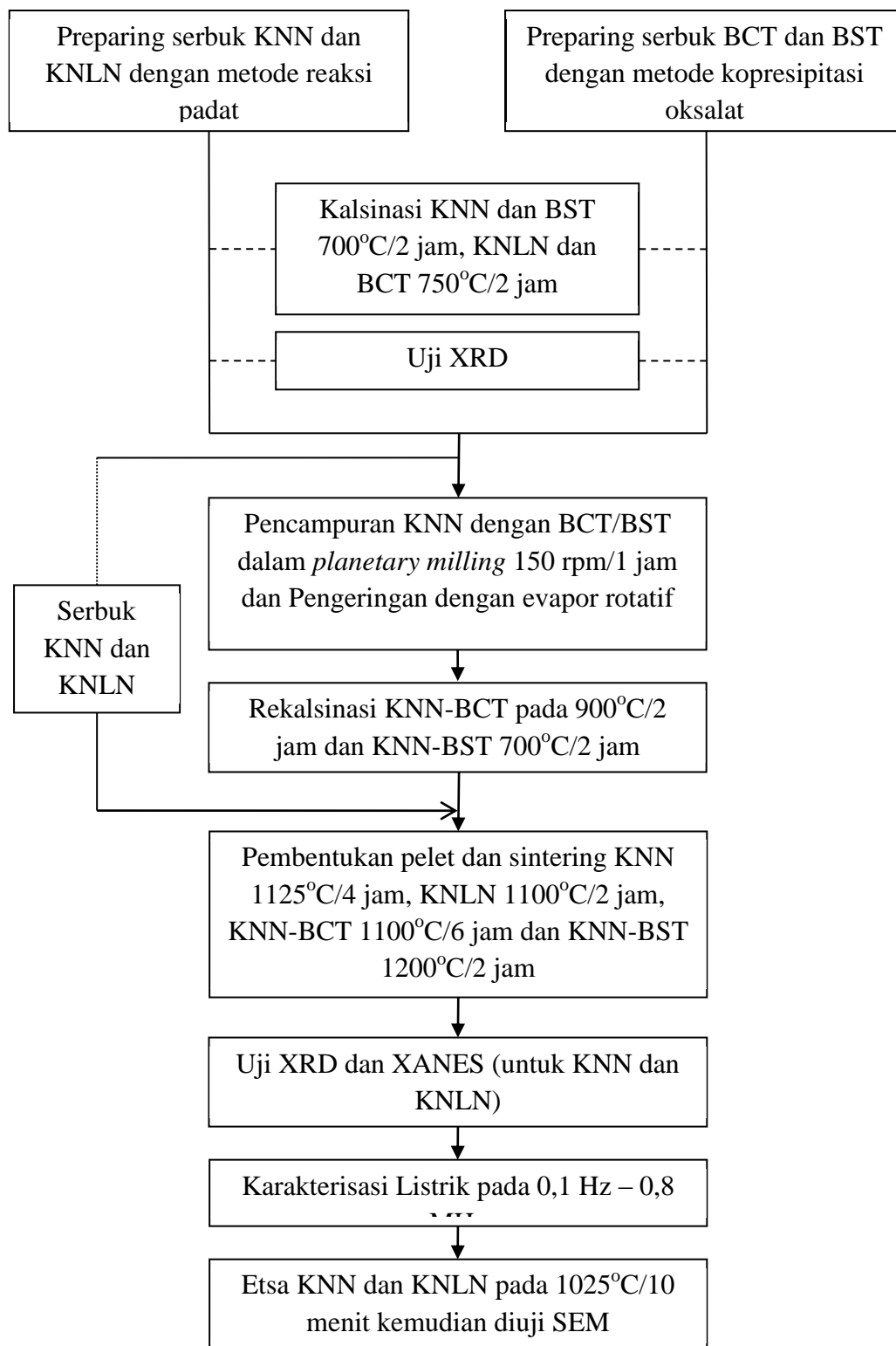
3. Analisa Mikrostruktur

Analisa untuk mengetahui morfologi (bentuk) dan memperkirakan ukuran partikel dilakukan dengan uji SEM. Pengujian ini dilakukan dengan cara menghaluskan permukaan pelet kemudian dietsa pada suhu 1025°C selama 10 menit.

4. Karakterisasi Listrik

Karakterisasi listrik dilakukan menggunakan alat *Impedance Analyzer* “Solartron” dengan melapisi pelet menggunakan pasta perak sebagai elektroda. Kemudian pelet dipanaskan 900°C selama 15 menit untuk menguapkan koloid toluena yang digunakan sebagai pengencer pasta perak. Setelah itu, dipasang kawat dengan cara dilapisi pasta perak dan dipanasi kembali pada temperatur 500°C selama 15 menit. Kawat ini dipasang pada sampel yang berfungsi untuk menghubungkan sampel di dalam *furnace* dan *Impedance Analyzer* “Solartron”. Frekuensi yang digunakan yaitu dari rentang 0,1 sampai 0,8 MHz.

3.4 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian untuk Material Berbasis KNN

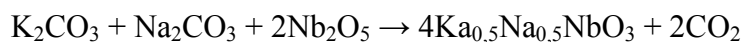
BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis dan Analisa Struktur

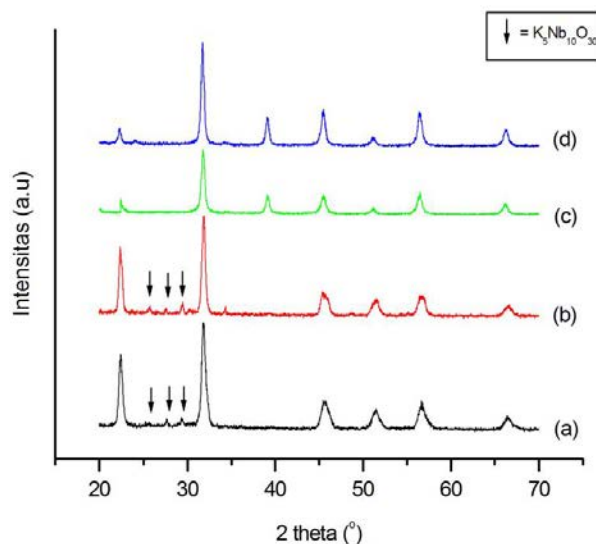
Proses sintesis keempat sampel dimulai dengan mengkonfirmasi ulang bahwa fasa tunggal KNN yang disintesis dengan metode reaksi padat dan fasa tunggal BST yang disintesis dengan metode kopresipitasi oksalat, telah terbentuk dengan kalsinasi pada temperatur 700°C selama 2 jam (Suasmoro, 2000). Dilakukan pula konfirmasi bahwa fasa tunggal BCT yang juga disintesis dengan metode kopresipitasi oksalat telah terbentuk dengan kalsinasi pada temperatur 750°C selama 2 jam (Amalia, M.M., 2015). Selain itu dilakukan pula sintesis KNLN dengan menggunakan metode reaksi padat. Mengacu pada hasil sintesis KNN, penambahan unsur Li diduga akan membuat proses pembentukan fasa pada KNLN membutuhkan energi yang lebih besar, sehingga untuk KNLN dilakukan kalsinasi pada temperatur 750°C selama 2 jam

Dari analisa kualitatif keempat pola difraksi sampel tersebut dengan menggunakan *software* match!, Gambar 4.1, diketahui bahwa fasa tunggal BCT dan BST berstruktur tetragonal telah terbentuk sesuai dengan referensi. KNN dengan struktur orthorombik juga berhasil terbentuk dengan pemberian panas yang mengakibatkan penguapan gas CO₂ dengan reaksi pembentukan (Rohmah, N.A., 2014):



Unsur Li yang ditambahkan ke dalam sistem KNN mensubstitusi sebagian unsur K dan atau Na pada situs A, membentuk fasa baru yakni KNLN dengan struktur tetragonal. Namun tidak seperti BCT dan BST, pada KNN dan KNLN terdapat fasa lain pada rentang sudut 2θ sekitar 25-30° yang teridentifikasi sebagai K₅Nb₁₀O₃₀, selanjutnya disebut KNO (Lopez-Juarez et al, 2011). Fasa ini muncul diduga kuat akibat sisa dari excess yang diberikan pada saat proses sintesis yakni sebanyak 4% mol K dan 8% mol Na untuk KNN dan 4% mol K, 8% mol Na dan 8% mol Li untuk KNLN. Excess diberikan karena mengingat volatilitas dari

unsur alkali pada temperatur diatas 980°C yang dikhawatirkan akan mengubah fasa tunggal akibat jumlah unsur K, Na dan Li yang berkurang ketika proses sintering dilakukan (Wang, 2012).

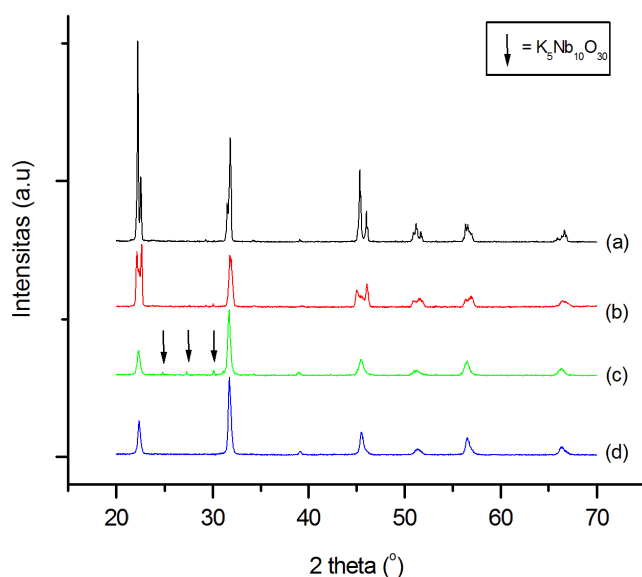


Gambar 4.1 Pola Difraksi Sampel Serbuk : (a) KNN, (b) KNLN, (c) BCT dan (d) BST setelah kalsinasi.

Berdasarkan hasil konfirmasi ini, selanjutnya dilakukan sintesis KNN-BCT dan KNN-BST dengan metode reaksi padat. KNN-BCT disintesis dengan mencampurkan serbuk KNN dan serbuk BCT menggunakan *planetary milling* dengan perbandingan komposisi 0,8 mol KNN dan 0,2 mol BCT. Komposisi yang sama juga digunakan dalam pembentukan fasa tunggal KNN-BST. Perbandingan komposisi ini dipilih karena berdasarkan penelitian-penelitian sebelumnya (Chen et al, 2013; Cho et al, 2012, Lee et al 2012 dan hao et al, 2012) ditemukan bahwa struktur perovskite fasa tunggal untuk sistem berbasis KNN dicapai bila komponen KNN lebih banyak daripada komponen lain seperti BCZ, BCT, BZT dan BCZT. Dari penelitian Rohmah (2014) diketahui bahwa fasa tunggal KNN-BCZT terbentuk karena adanya pergerakan kation-kation BCZT menuju kisi KNN dengan bantuan energi termal yang diberikan melalui proses kalsinasi. Hal tersebut diduga juga akan berlaku dalam proses pembentukan fasa tunggal KNN-BCT dan KNN-BST. Selain itu, dikhawatirkan pula serbuk hasil pencampuran basah ini masih mengandung air dan hidrat walaupun telah melalui proses pengeringan. Berdasarkan pertimbangan tersebut, maka pada penelitian ini

dilakukan rekalsinasi serbuk KNN-BCT pada 900°C/2 jam dan KNN-BST pada 700°C/2 jam (Amalia, M.M. dan Desmelinda, E., 2015).

Dari empat jenis serbuk sampel yang telah disintesis yakni serbuk KNN, KNLN, KNN-BCT dan KNN-BST masing-masing ditimbang sebanyak 0,8 gram untuk dibentuk pelet pada tekanan 50 MPa kemudian disintering. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Du dkk (2006) diperoleh informasi bahwa rentang temperatur sintering untuk pelet KNN adalah 1100-1120°C. Namun pada penelitian ini, untuk sintering 1100°C selama 2 jam, fasa tunggal KNN belum diperoleh sehingga temperatur sintering dinaikkan menjadi 1125°C dengan waktu tahan menjadi 4 jam. KNLN dan KNN-BCT disintering pada rentang temperatur sesuai penelitian Du dkk (2006) yakni 1100°C selama 2 jam. Sedangkan untuk KNN-BST disintering pada temperatur 1200°C selama 2 jam.



Gambar 4.2 Pola Difraksi Sampel Pelet: (a) KNN, (b) KNLN, (c) KNN-BCT dan (d) KNN-BST setelah sintering.

Gambar 4.2 menunjukkan pola difraksi dari keempat sampel pelet hasil sintering. Dari hasil analisa fasa diketahui bahwa pada sintering 1125°C/2 jam, fasa tunggal KNN telah diperoleh tanpa ditemukan lagi fasa baru sehingga diyakini bahwa pada perlakuan ini 2% mol K dan 8% mol Na menguap sehingga diperoleh komposisi yang diharapkan yakni fasa tunggal perovskite orthorombik

berstruktur ABO_3 dengan $A=K, Na$ dan $B=Nb$. Begitu pula pada KNLN, fasa baru tidak ditemukan lagi dan komposisi yang diharapkan telah diperoleh yakni fasa tunggal perovskite tetragonal berstruktur ABO_3 dengan $A=K, Na, Li$ dan $B=Nb$. Untuk komposisi KNN-BST diperoleh pula fasa tunggal perovskite tetragonal berstruktur ABO_3 dengan unsur Ba dan Sr menempati situs A dan unsur Ti menempati situs B dari KNN. Sedangkan pada komposisi KNN-BCT masih teridentifikasi adanya fasa KNO dalam intensitas kecil yang muncul ketika proses sintering. Hal tersebut terjadi diduga karena selama proses sintering beberapa unsur alkali menguap akibat volatilitasnya dan bereaksi dengan oksigen membentuk KNO.

Tabel 4.1 Hasil Analisa Kuantitatif dari Sistem Berbasis KNN

Sampel	Rp	Rwp	GOF	R-Bragg	Parameter Kisi (\AA)
KNN	15.06	19.56	4.05	10.34	$a=3.95523 \pm 0.00148$ $b=5.63766 \pm 0.00226$ $c=5.67845 \pm 0.00215$
KNLN	12.54	16.44	3.11	1.09	$a=b=3.94249 \pm 0.00052$ $c=4.01120 \pm 0.00055$
KNN-BCT	10.96	9.61	0.44	0.58	$a=b=3.97856 \pm 0.00028$ $c=4.00043 \pm 0.00041$
KNN-BST	9.83	7.54	0.38	0.97	$a=b=3.97672 \pm 0.00048$ $c=3.99484 \pm 0.00047$

Analisa kuantitatif dilakukan dengan menggunakan *software* Rietica. Untuk analisa KNN didekati menggunakan model KNN berstruktur orthorombik dengan grup ruang $Amm2$, sedangkan untuk ketiga sampel yang lain didekati dengan KNN berstruktur tetragonal dengan grup ruang $P4mm$. Walaupun secara analisa kualitatif, keempat sampel memiliki pola difraksi yang nyaris mirip, namun berdasarkan analisa kuantitatif diperoleh hasil yang berbeda untuk parameter kisi masing-masing sampel. Dari tabel 4.1, terlihat bahwa dengan adanya penambahan Li dalam sistem KNN membuat parameter kisi menjadi lebih kecil. Hal ini terjadi karena adanya perbedaan jari-jari ion dari Li^+ ($r=0.076 \text{ nm}$)

yang mensubstitusi K^+ ($r=0.138$ nm) dan atau Na^+ ($r=0.102$ nm) dalam sistem kristal dengan bilangan koordinasi 6 (Ganhal, 2011). Ukuran jari-jari Li yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan jari-jari ion yang disubstitusi membuat parameter kisi KNN menjadi lebih kecil sehingga perubahan struktur kristal dari yang semula orthorombik menjadi tetragonal memungkinkan untuk terjadi.

Hal yang sama juga berlaku ketika BCT maupun BST ditambahkan dalam sistem KNN. Jari-jari ion Ba^{2+} ($r=0.135$ nm), Ca^{2+} ($r=0.100$ nm) dan Sr^{2+} ($r=0.118$ nm) yang mensubstitusi sebagian ion K^+ dan atau Na^+ berukuran lebih kecil serta jari-jari Ti^{4+} ($r=0.061$ nm) yang juga lebih kecil dibandingkan ion yang digantikan yakni Nb^{5+} ($r=0.064$ nm) membuat parameter kisi KNN menjadi lebih kecil sehingga perubahan struktur kristal pun juga memungkinkan untuk terjadi. Dalam hal ini belum dapat dipastikan apakah dengan penambahan Li, BCT ataupun BST yang paling signifikan dalam memberikan perubahan parameter kisi sistem berbasis KNN. Namun yang jelas, penambahan-penambahan bahan tersebut telah merubah struktur kristal KNN dari yang semula orthorombik menjadi tetragonal.

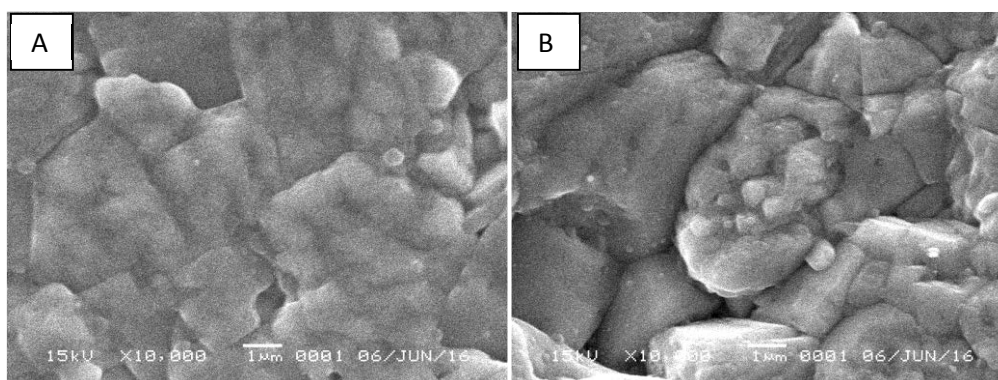
Uji densitas dilakukan dengan menggunakan metode Archimedes untuk semua sampel. Tabel 4.2 menunjukkan densitas relatif dari keempat sampel pelet setelah proses sintering. KNN memiliki densitas relatif sebesar 84,37% akibat shrinkage yang ditandai dengan perubahan dimensi dari $d=13$ mm menjadi $d=11,10$ mm, atau dengan kata lain mengalami shrinkage sebesar 14,62%. Penambahan Li membuat proses shrinkage pada KNN menjadi lebih optimal. Hal ini dapat dilihat dari perubahan dimensi sampel pelet KNLN yang semula berukuran $d=13$ mm menjadi $d=10,46$ mm setelah proses sintering. Dapat dikatakan bahwa KNLN mengalami shrinkage sebesar 19,54%. Sehingga logis jika KNLN memiliki densitas relatif yang lebih besar dibandingkan dengan KNN. Namun jika dibandingkan antara penambahan Li dan BST diketahui bahwa BST berperan jauh lebih baik dalam proses shrinkage KNN, hal ini ditandai dengan densitas relatifnya yang jauh lebih besar dibandingkan dengan densitas relatif KNLN. Untuk KNN-BCT diperoleh densitas yang belum begitu baik, hal ini diduga kuat karena kurangnya energi termal yang diberikan dalam proses sintering. Dalam penelitian ini pernah diperoleh densitas KNN-BCT yang cukup

baik (<90%) dengan sintering pada temperatur 1150°C selama 4 jam namun fasa yang terbentuk bukan merupakan fasa tunggal.

Tabel 4.2 Hasil Uji Densitas dari Sistem Berbasis KNN

Sampel	Densitas		
	Archimedes (g/cc)	Teoritik (g/cc)	Relatif (%)
KNN	3,78	4,48	84,37
KNLN	4,15	4,54	91,39
KNN-BCT	3,13	4,73	66,09
KNN-BST	4,60	4,79	96,01

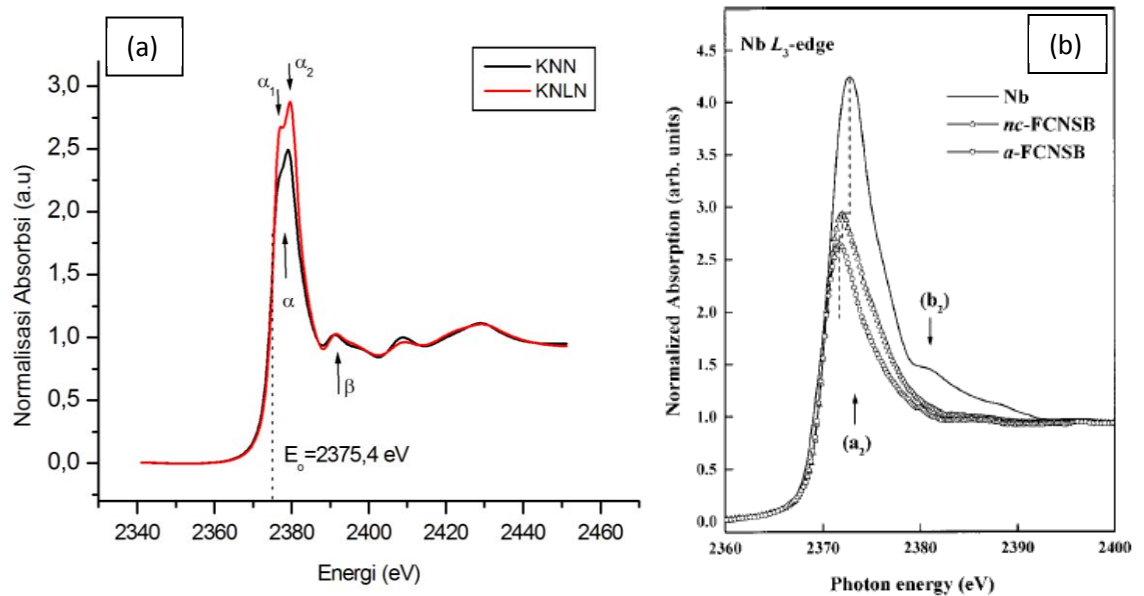
Analisis mikrostruktur dilakukan pada sampel KNN dan KNLN setelah sampel diuji listrik, seperti pada gambar 4.3. Dengan menggunakan metode pengukuran *cross section* diperoleh ukuran rerata butir sampel KNN adalah 1,2 μm dan KNLN 1,15 μm . Terlihat rerata ukuran butir KNLN lebih kecil 0,05 μm dibandingkan KNN, hal ini diduga karena alkali berlebih menghambat pertumbuhan butir sehingga ukuran rerata butir menurun. Dari gambar juga terlihat adanya pengurangan porositas seiring dengan penambahan Li pada sistem KNN, yang menyebabkan densitas KNLN lebih besar dibandingkan dengan KNN. Hal ini relevan dengan hasil uji densitas sebagaimana ditampilkan pada tabel 4.2.



Gambar 4.3 Mikrostruktur KNN (A) dan KNLN (B).

Untuk mengetahui lebih dalam terkait struktur lokal KNN dan KNLN dilakukan analisa data XANES. Gambar 4.4 (a) menunjukkan normalisasi Nb L₃-edge XANES untuk KNN dan KNLN, sedangkan gambar (b) untuk referensi

metal Nb. Secara umum, diatas daerah Nb L_3 -edge pola garis XANES untuk ketiganya memiliki bentuk yang identik. Hal ini menjadi indikasi kuat bahwa Nb dalam KNN dan KNLN memiliki kesamaan struktur dengan Nb pada metal Nb murni. Namun demikian, terdapat beberapa perbedaan yakni pada intensitas dan bentuk *white lines* (puncak α) serta besarnya energi struktur *satellite* (puncak β). Pola puncak α pada Nb L_3 -edge XANES sebagian besar melibatkan transisi dari Nb $2p_{3/2}$ menuju *final state* 4d yang belum terisi.



Gambar 4.4 Pola XANES sampel (a) KNN dan KNLN (b) Metal Nb (Cheng et al, 2000)

Terlihat dari gambar 4.4, intensitas puncak α , dimulai dari yang paling tinggi, berturut-turut dimiliki oleh metal Nb (4,20 a.u), KNLN (2,87 a.u) dan KNN (2,49 a.u). Semakin rendah puncak di dekat *edge* pada spektrum XANES secara kualitatif berarti semakin sedikitnya kekosongan pada orbital 4d Nb dan mengurangi delokalisasi dari orbital 4d Nb. Selain itu, pola ini menunjukkan adanya penurunan sifat metalik dari metal Nb, KNN dan KNLN (Cheng et al, 2000). Intensitas puncak α dari KNN lebih rendah dibandingkan dengan KNLN, dari hasil ini diduga kuat KNN akan memiliki konduktifitas yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan KNLN.

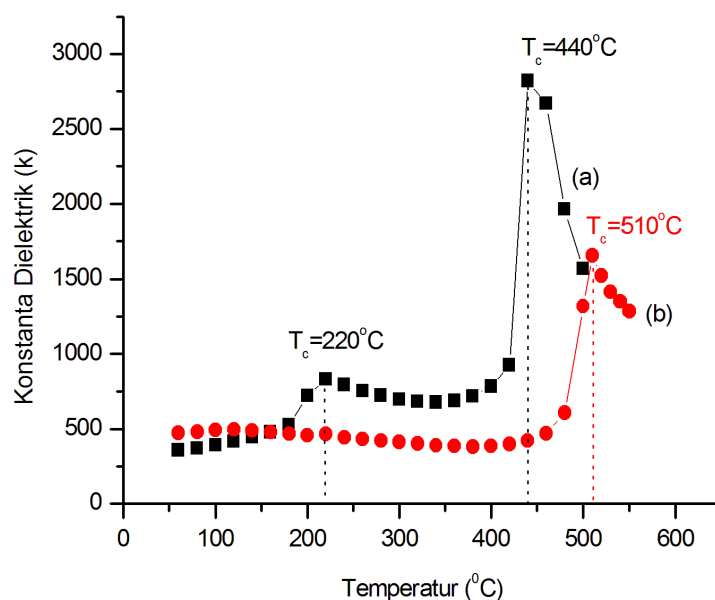
Pola puncak α pada metal Nb, KNN dan KNLN terlihat berbeda yakni pada KNN dan KNLN terdapat dua puncak maksimum. Dari hasil penelitian Kodre et al (2009) dengan menggunakan sampel $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ diketahui bahwa puncak α_1 terbentuk akibat interaksi antara Nb-O₁ dan α_2 terbentuk akibat interaksi antara Nb-O₂ yang membentuk ikatan rangkap dua. Hal yang sama juga dikemukakan oleh Tanaka et al (1996) dimana dalam sistem dengan kadar Nb rendah maupun tinggi, selepas daerah edge, terbentuk 2 puncak maksimum yang merupakan hasil interaksi Nb-O. Pada metal Nb tidak terdapat puncak α_1 karena dalam struktur metal Nb murni tidak terdapat oksigen. Seiring dengan penambahan Li teramati puncak α_1 menjadi lebih tajam dibandingkan pada sistem KNN sebelumnya. Dari data kristal hasil analisa dengan *software* Rietica, maka dapat dihitung jarak antara Nb-O₁ yakni sepanjang 2,81883 Å dan jarak antara Nb-O₂ yakni sepanjang 2,839225 Å untuk KNN. Sedangkan untuk KNLN diketahui jarak antara Nb-O₁ yakni sepanjang 1,971245 Å dan jarak antara Nb-O₂ yakni sepanjang 2,0056 Å. Terlihat jarak Nb-O₁ pada KNLN lebih pendek dibandingkan dengan KNN, yang artinya interaksi antara Nb dengan O₁ pada KNLN lebih kuat sehingga menghasilkan intensitas puncak α_1 lebih tinggi.

Selain puncak α , terdapat pula perbedaan pada puncak β dimana pada referensi metal Nb intensitas puncak β (~1,48 a.u) jauh lebih tinggi dibandingkan dengan KNN dan KNLN yang relatif sama (~1,15 a.u). Puncak ini terbentuk akibat interaksi antara sisa potensial atraktif Nb dengan potensial atom-atom tetangga (Grant, 2010). Posisi energi absorption edge (E_o) sampel KNN dan KNLN sama yakni ~2375,4 eV, berbeda jauh dengan E_o referensi metal Nb (~2368 eV). Hal ini diduga karena ion Nb⁵⁺ pada kedua sampel tidak sepenuhnya terkoordinasi secara oktahedral dengan atom oksigen.

4.2 Karakterisasi Listrik

Karakterisasi listrik dari keempat sampel dilakukan untuk mengetahui perubahan temperatur curie, daerah polarisasi muatan ruang dan dipol, faktor disipasi, *quality factor* serta konduktivitas dari masing-masing sampel berbasis KNN. Kebergantungan konstanta dielektrik terhadap temperatur ditunjukkan pada gambar 4.5. Dari hasil uji listrik dalam rentang temperatur 60-500°C teramati

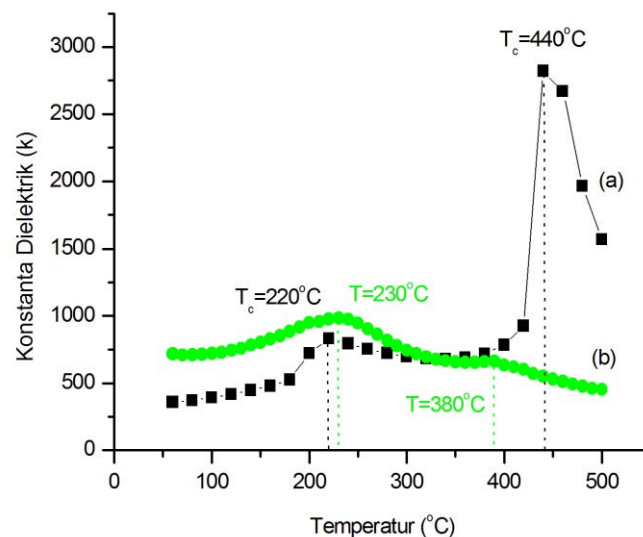
bahwa konstanta dielektrik maksimum KNN ($k_{maks}=2821,73$) memiliki nilai yang jauh lebih besar dibandingkan dengan KNLN ($k_{maks}=1318,71$). Hal ini diprediksi akibat adanya difusi ion Li^+ pada situs A yang mengakibatkan situs A ditempati 3 kation yaitu $(K_{0,5}Na_{0,4}Li_{0,1})^+$ pada sampel KNLN, sedangkan pada sampel keramik KNN situs A hanya ditempati 2 kation yaitu $(K_{0,5}Na_{0,5})^+$. Terlihat bahwa pembawa muatan (kation) pada KNLN lebih banyak dibandingkan dengan KNN, sehingga konduktivitas material meningkat atau dengan kata lain dielektrisitas nya menurun ditandai oleh kecilnya nilai konstanta dielektrik.



Gambar 4.5 Konstanta Dielektrik dan Temperatur Curie (a) KNN dan (b) KNLN.

Dari gambar yang sama teramati kenaikan konstanta dielektrik KNN dari temperatur 60°C sampai 220°C , selanjutnya turun untuk kemudian naik secara drastis pada temperatur 420°C dan mencapai maksimum pada 440°C selanjutnya turun pada temperatur yang lebih tinggi. Berbeda dengan KNN, pada KNLN teramati adanya penurunan konstanta dielektrik dari 180°C hingga 420°C , selanjutnya naik secara drastis dan mencapai maksimum pada temperatur 510°C . Diatas temperatur 510°C , teramati adanya penurunan konstanta dielektrik KNLN. Peningkatan konstanta dielektrik pada temperatur dibawah 440°C untuk KNN dan 510°C untuk KNLN berkaitan dengan fenomena konduktivitas berdasarkan aktivasi Arrhenius. Berdasarkan kenaikan konstanta dielektrik KNN pada dua

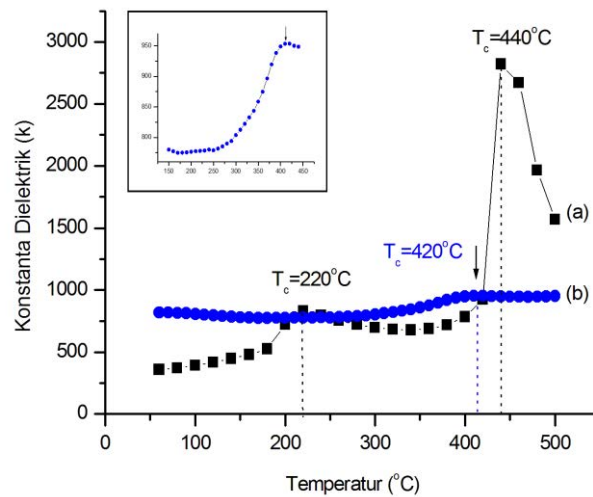
temperatur ini maka dapat dinyatakan bahwa temperatur curie KNN adalah 220°C dan 440°C . Hal yang sama juga ditemukan oleh Kumar (2013), walaupun dengan temperatur yang berbeda, dimana KNN memiliki dua temperatur curie dan dijelaskan bahwa hal tersebut terkait dengan transisi fasa orthorombik menuju tetragonal pada temperatur 220°C dan transisi fasa tetragonal menuju kubik pada temperatur 440°C . Dengan penambahan Li pada sistem berbasis KNN, terjadi kenaikan temperatur curie menjadi 510°C . Pada temperatur tersebut diyakini terjadi optimasi polarisasi akibat perubahan fasa dari tetragonal (fasa feroelektrik) ke kubik (fasa paraelektrik) yang mengakibatkan dielektrisitas material mencapai maksimum kemudian turun pada temperatur yang lebih tinggi sesuai dengan hukum Curie-Weiss (Kittel, 2005).



Gambar 4.6 Konstanta Dielektrik dan Temperatur Curie (a) KNN dan (b) KNN-BCT.

Dari gambar 4.6 terlihat bahwa pada kurva ketergantungan konstanta dielektrik KNN-BCT terhadap temperatur terdapat 2 puncak maksimum yakni pada 230°C dan 380°C . Merujuk pada penelitian Cho et al (2012) yang menyatakan bahwa suhu curie untuk komposisi 0.8KNN-0.2BCT yang diuji listrik pada frekuensi 1 MHz teridentifikasi pada temperatur 171°C maka dapat dipastikan bahwa puncak pertama, yakni pada temperatur 230°C , adalah milik KNN-BCT yang mengalami pergeseran. Merujuk pada hasil XRD untuk pelet

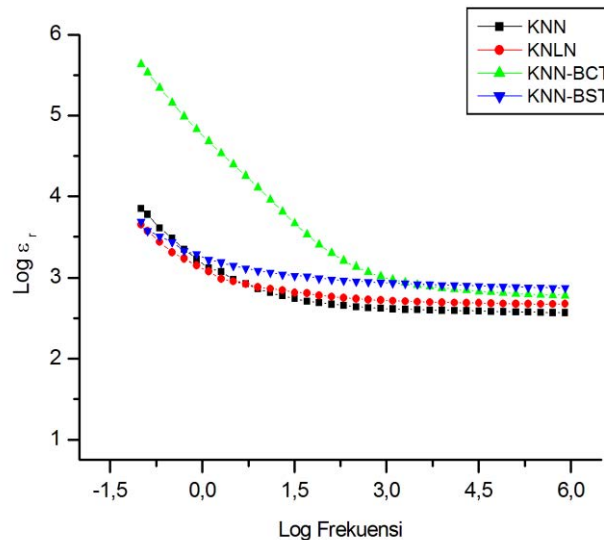
KNN-BCT pada penelitian ini masih teramati adanya fasa KNO sehingga diduga puncak kedua, yakni pada temperatur 380°C, ini adalah milik KNO dengan konstanta dielektrik 554,72. Penambahan BCT pada material berbasis KNN menyebabkan penurunan konstanta dielektrik menjadi 874,64 pada temperatur 230°C. Dalam penelitiannya, Cho et al (2012) juga menyatakan bahwa seiring dengan penambahan BCT, konstanta dielektrik mengalami penurunan dan puncak disekitar T_c mengalami pelebaran. Hal ini merupakan karakteristik yang khas dari *relaxor ferroelectrics*. Selain adanya kenaikan nilai konstanta dielektrik pada temperatur 230°C, terjadi pula transisi fasa dari tetragonal menjadi kubik.



Gambar 4.7 Konstanta Dielektrik dan Temperatur Curie (a) KNN dan (b) KNN-BST.

Kebergantungan konstanta dielektrik terhadap temperatur pada KNN-BST dapat dilihat pada Gambar 4.7. Dielektrisitas pada bahan KNN-BST terjadi karena terdapatnya dipol pada struktur kristal perovskite akibat pergeseran atom pada situs B yang menjadi searah saat berada dalam pengaruh medan listrik. Dari Gambar 4.7 terlihat bahwa sampel KNN memiliki konstanta dielektrik yang lebih tinggi daripada sampel KNN-BST ($k=953,60$). Hal ini diprediksi akibat valensi kation di situs B pada bahan KNN yaitu +5 bernilai lebih besar daripada valensi kation di situs B pada bahan BST yaitu +4 sehingga menghasilkan polarisasi total bahan yang lebih besar pada KNN. Dengan penambahan 20% mol BST terjadi penurunan temperatur curie pada sampel KNN-BST menjadi 420°C. Penurunan

temperatur curie pada material KNN-BST dapat dipahami sebagai akibat penambahan material BST yang memiliki temperatur curie yang relatif jauh lebih rendah bila dibandingkan dengan material KNN yaitu $\sim 80^\circ\text{C}$ (Suasmoro, et al., 2000). Pada temperatur curie ini, KNN-BST mengalami transisi dari fasa tetragonal menjadi kubik.



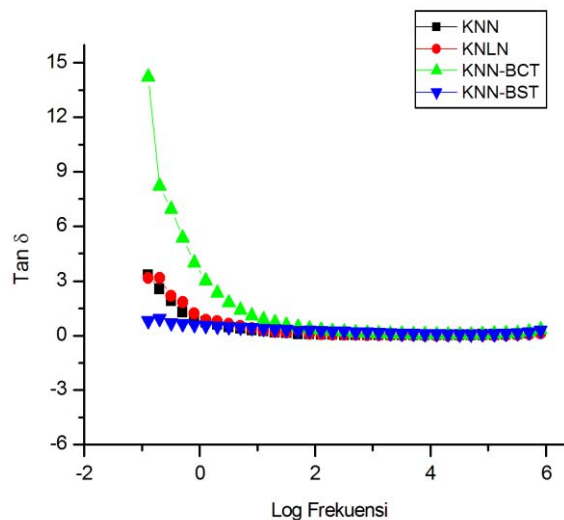
Gambar 4.8 Mekanisme Polarisasi Muatan Ruang dan Polarisasi Dipol.

Mekanisme polarisasi muatan ruang (*space charge*) dan polarisasi dipol pada material dielektrik dapat diketahui dengan melakukan analisa terhadap data permitivitas relatifnya. Polarisasi muatan ruang terjadi pada frekuensi rendah sedangkan polarisasi dipol terjadi pada rentang frekuensi tinggi. Daerah polarisasi muatan ruang dianggap sebagai rentang frekuensi dimana permitivitas relatif terukur secara stabil. Sedangkan daerah polarisasi muatan dipol dianggap sebagai rentang frekuensi dimana permitivitas relatif yang stabil terukur, dan frekuensi transisi merupakan rentang frekuensi dimana rata-rata konstanta dielektrik bernilai konstan ditambah dengan toleransi eror pengukuran sebesar 10% dihitung. Dari gambar 4.8 diatas diketahui bahwa pada temperatur 100°C , jauh di bawah temperatur curie masing-masing sampel, KNN memiliki frekuensi transisi pada rentang 507,16 - 803,80 Hz, dengan konstanta dielektrik sebesar 424,01. Rentang frekuensi transisi yang sama dimiliki oleh KNLN namun dengan konstanta dielektrik sedikit lebih besar yakni 532,86. Dalam tabel periodik unsur, Li

memiliki nomor atom 3 sedangkan unsur yang disubstitusi yakni Na memiliki nomor atom 11 yang artinya jarak elektron valensi dengan inti atom pada Li lebih dekat dibandingkan pada Na. Akibatnya interaksi coulomb antara elektron valensi dan inti atom yang terjadi pada unsur Li lebih kuat sehingga ketika diberi medan listrik dari luar, KNLN tidak mudah terpengaruh atau dengan kata lain dielektrisitasnya meningkat ditandai dengan tingginya nilai konstanta dielektrik. Frekuensi transisi terbesar dimiliki oleh KNN-BCT yakni pada rentang frekuensi mulai 32 kHz hingga 50,72 kHz dengan konstanta dielektrik 668,40 dimana penurunan konstanta dielektrik sangat signifikan terjadi dibandingkan sampel yang lainnya. Dalam tabel periodik unsur, Ca yang mensubstitusi sebagian K pada situs A terletak satu periode dengan unsur K namun memiliki nomor atom yang lebih besar yakni 30. Dengan jumlah kulit yang sama namun jumlah elektron valensi yang lebih besar, menyebabkan interaksi coulomb pada Ca lebih besar dibandingkan K. Sehingga, sama dengan KNLN, ketika diberi medan listrik dari luar KNN-BCT tidak mudah terpengaruh atau dengan kata lain dielektrisitasnya meningkat ditandai dengan tingginya nilai konstanta dielektrik. Penambahan BST pada material berbasis KNN menyebabkan frekuensi transisinya memiliki nilai yang lebih kecil yakni pada frekuensi 127,39 Hz sampai 201,91 Hz dengan konstanta dielektrik jauh lebih besar dibandingkan dengan ketiga sampel lainnya yakni 941,47.

Dari gambar 4.8 juga teramati bahwa pada daerah polarisasi muatan ruang, penurunan nilai konstanta dielektrik paling drastis terjadi pada KNN-BCT. Hal ini berkaitan dengan densitas dari material. Jika ditinjau kembali hasil uji densitas yang telah dilakukan maka diketahui bahwa densitas relatif terbesar dimiliki oleh KNN-BST yakni sebesar 96,01% (Tabel 4.2) dan terkecil dimiliki oleh KNN-BCT yakni sebesar 66,09%. Semakin *dense* suatu material, tidak terdapat celah atau jarak antar partikel dari material tersebut yang mengakibatkan material lebih mudah mengalami polarisasi dipol. Sebaliknya, semakin porus suatu material maka akan lebih mudah terpolarisasi muatan ruang dibandingkan dengan polarisasi dipol. Dimana jarak antar muatan yang terpolarisasi cukup jauh. Akibatnya sifat resistif bahan akan dominan ditunjukkan dengan laju penurunan nilai konstanta dielektrik yang cukup drastis, Gambar 4.8.

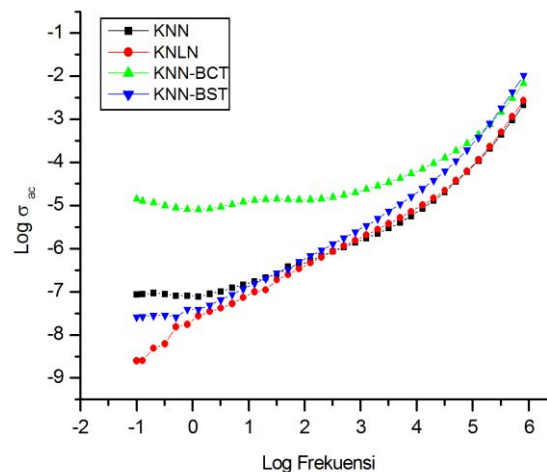
Ketika material diberi medan listrik dari luar, maka sebagian energi yang diperoleh akan digunakan material untuk polarisasi dan sebagian lagi akan hilang menjadi energi dalam bentuk lain, misal panas. Derajat kehilangan energi ini dinyatakan sebagai faktor disipasi ($\tan \delta$). Analisa kebergantungan faktor disipasi terhadap log frekuensi pada temperatur 100°C untuk masing-masing sampel seperti ditampilkan pada gambar 4.9. Kurva KNN, KNLN dan KNN-BCT memiliki bentuk yang identik, dimana faktor disipasi menurun secara drastis sampai dengan frekuensi $\sim 1,274$ Hz dan kemudian menunjukkan trend konstan sampai dengan frekuensi $\sim 0,251$ MHz. Faktor disipasi yang nyaris konstan ini menunjukkan bahwa konduktifitas ketiga sampel tidak berubah walaupun frekuensi diperbesar. Berbeda dengan ketiga sampel yang lain, faktor disipasi pada KNN-BST turun lebih perlahan sampai titik minimum pada frekuensi $\sim 0,316$ MHz untuk selanjutnya konstan sampai dengan akhir pengukuran dengan daerah konstan lebih panjang dibandingkan dengan ketiga sampel lainnya.



Gambar 4.9 Faktor Disipasi pada Temperatur 100°C.

Jika kita ambil frekuensi yang sama dari keempat sampel, misalnya pada 31,62 kHz teramati bahwa faktor disipasi dari KNN adalah 0,03216 lebih tinggi dibandingkan KNLN yang memiliki nilai faktor disipasi 0,01992. Sedangkan faktor disipasi KNN-BCT adalah 0,05267 dan KNN-BST adalah 0,08487. Dari analisa daerah transisi polarisasi sebelumnya, diketahui bahwa dielektrisitas KNLN lebih baik dibandingkan KNN, ditandai dengan konstanta dielektriknya

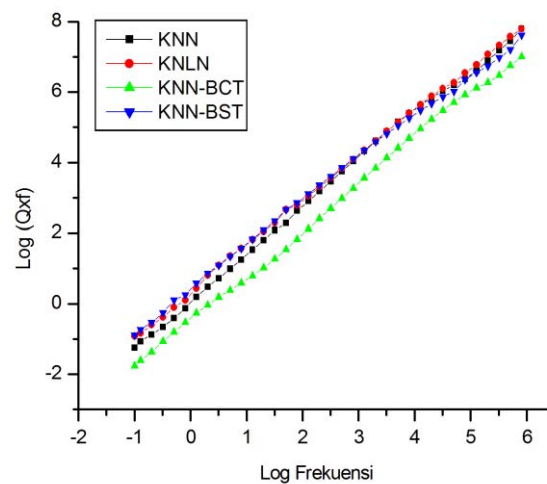
yang lebih besar. Material dengan dielektrisitas lebih baik menghasilkan faktor disipasi yang lebih kecil (Barsoum, 2003). Jika dikaitkan dua analisa ini (konstanta dielektrik dan faktor disipasi) maka dapat disimpulkan bahwa memang benar jika KNLN memiliki sifat dielektrik yang lebih unggul dibandingkan KNN. Sedangkan faktor disipasi pada KNN-BCT dan KNN-BST yang lebih tinggi diyakini akibat komposisi keduanya lebih kompleks yang terdiri dari 4 kation dengan bilangan valensi berbeda pada situs A (K=Na=1+, Ba=Ca/Sr=2+) dan 2 kation pada situs B (Nb=5+, Ti=4+) dibandingkan dengan KNN yang terdiri dari 2 kation dengan bilangan valensi yang sama pada situs A (K=Na=1+) dan 1 kation Nb (+5) pada situs B. Penjelasan ini analog dengan perbandingan faktor disipasi material NaC murni dan NaCl dengan dooping (Barsoum, 2003) yang menunjukkan bahwa impuritas material menyebabkan peningkatan faktor disipasi akibat jumlah pembawa muatan yang meningkat. Jadi, faktor disipasi KNN-BCT dan KNN-BST yang lebih tinggi mengindikasikan impuritas atau jumlah pembawa muatan di dalamnya besar sehingga material bersifat lebih konduktif dibandingkan dengan KNN.



Gambar 4.10 Konduktivitas Dielektrik pada temperatur 100°C.

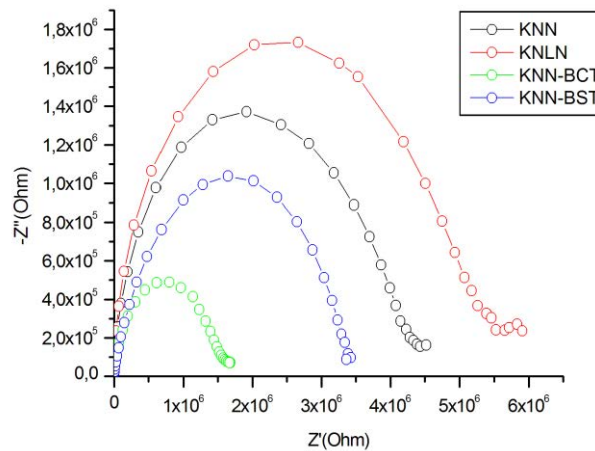
Nilai minimum dari log konduktivitas dielektrik (σ_{ac}) berkaitan dengan daerah transisi antara dua daerah polarisasi. Pada dasarnya, definisi dari batas daerah transisi antara daerah polarisasi muatan ruang dan polarisasi dipol tidak dirumuskan di dalam literatur. Pada Gambar 4.10, nilai minimum $\log \sigma_{ac}$ dari

sampel KNN, KNLN dan KNN-BST masih belum diketahui karena nilai minimum $\log \sigma_{ac}$ diprediksi terletak pada frekuensi $< 0,1$ Hz. Sedangkan, sampel KNN-BCT memiliki dua nilai minimum $\log \sigma_{ac}$ yaitu terletak pada frekuensi 1 Hz dengan nilai konduktivitas dielektrik sebesar $5,62 \times 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ dan pada frekuensi 100 Hz dengan konduktivitas dielektrik sebesar $7,94 \times 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$. Nilai minimum dari \log konduktivitas dielektrik menunjukkan perubahan daerah dari polarisasi muatan ruang ke polarisasi dipol. Pada frekuensi tinggi teramati konduktivitas dielektrik keempat sampel bagus ditandai dengan halusnya kurva yang dihasilkan sebagai akibat polarisasi dipol yang terjadi. Hal ini juga dapat dilihat dari kurva pada gambar 4.8 dimana pada frekuensi tinggi nilai \log permitivitas relatif nya bernilai konstan.



Gambar 4.11 Nilai *Quality Factor* pada Temperatur 100°C

Pada gambar 4.11 teramati secara umum bentuk kurva *quality factor* dari keempat sampel identik yakni mengalami kenaikan secara halus seiring dengan meningkatnya frekuensi yang diberikan. Jika kita ambil frekuensi yang sama dari keempat sampel, misalnya pada 31,62 kHz teramati bahwa, terlihat adanya perbedaan nilai $\log (Qxf)$ untuk masing-masing sampel yaitu 6,76 untuk KNN, 6,80 untuk KNLN, 6,41 untuk KNN-BCT dan 6,50 untuk KNN-BST. Semakin tinggi nilai $\log (Qxf)$ mengindikasikan semakin baiknya sifat dielektrik material tersebut, sehingga dapat disimpulkan bahwa sifat dielektrik paling baik dimiliki oleh KNLN.



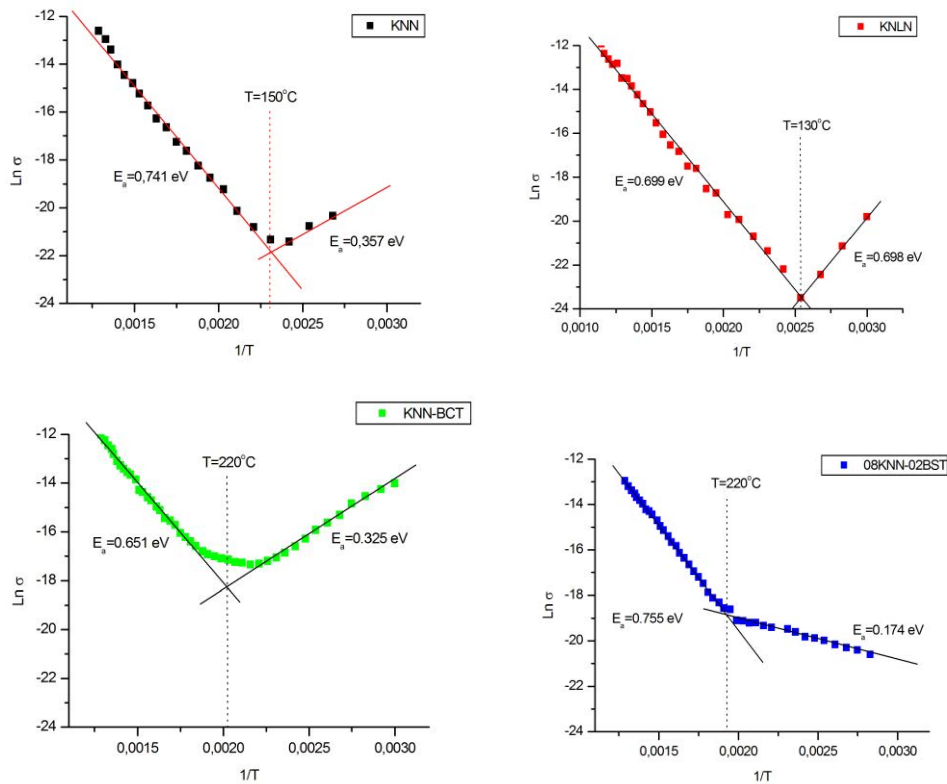
Gambar 4.12 Plot Cole-Cole untuk Temperatur 380°C

Plot impedansi kompleks dari keempat sampel pada temperatur 380°C menghasilkan bentuk spektrum impedansi yang realtif sama. Tampak dari gambar 4.12 respon impedansi berupa *semicircle* tunggal dengan diameter yang berbeda-beda yang disertai ekor kecuali pada KNN-BST. Kehadiran ekor pada plot cole-cole menunjukkan hampir terjadinya lebih dari satu tipe polarisasi bahan. Artinya, pada bahan hampir terjadi polariasi pada daerah batas butir. Selain itu ekor pada plot cole-cole juga mengindikasikan adanya *lossy factor* (Suasmoro, 2012).

Selain keberadaan ekor, dapat diamati pula adanya perbedaan ukuran diameter *semicircle* dimana panjang pendeknya diameter menunjukkan konduktifitas dari material tersebut. Semakin panjang diameter suatu *semicircle* berarti semakin bagus konduktivitasnya. Pada suhu 380°C, diameter *semicircle* terbesar dimiliki oleh KNLN yang artinya pada suhu ini KNLN bersifat lebih resistif dibandingkan dengan ketiga sampel yang lain. Semakin resistif suatu material maka sifat dielektriknya semakin bagus. Dengan penambahan BCT dan BST, material KNN bersifat lebih konduktif ditandai dengan diameter *semicircle* yang lebih kecil dibandingkan dengan KNN sebelumnya. Hal ini sesuai dengan hasil analisa *quality factor* dan faktor disipasi, dimana penambahan Li membuat KNN bersifat lebih resistif (dielektrisitas meningkat) serta penambahan BCT dan BST membuat KNN bersifat lebih konduktif (dielektrisitas menurun).

Analisa konduktivitas selanjutnya dilakukan untuk melengkapi analisis impedansi kompleks. Pada Gambar 4.13 teramati adanya fenomena berbeda pada

temperatur dibawah dan diatas temperatur batas bernilai 150°C untuk KNN, 130°C untuk KNLN, serta 220°C untuk KNN-BCT dan KNN-BST yang ditandai dengan perubahan gradien garis linier. Pada plot tersebut teramati perilaku resistansi koefisien temperatur positif pada material KNN, KNLN dan KNN-BCT di bawah temperatur batas yang ditandai dari persamaan grafik linier yang menghasilkan gradien negatif. Pada temperatur di atas temperatur batas, ketiga material ini menunjukkan perilaku resistensi negatif. Berbeda dengan ketiga sampel lainnya, KNN-BST menunjukkan perilaku resistensi negatif baik di atas maupun di bawah temperatur batas. Perilaku resistansi koefisien temperatur ini menggambarkan jenis pembawa muatan yang terdapat pada sampel untuk masing-masing kondisi (diatas atau dibawah temperatur batas). Berdasarkan hal ini, analisis konduktivitas untuk keempat sampel dibagi menjadi dua rezim, rezim pertama merupakan daerah dengan temperatur di bawah temperatur batas dan rezim kedua pada temperatur di atas temperatur batas.



Gambar 4.13 Plot Konduktivitas sebagai Fungsi Temperatur.

Pada rezim pertama untuk KNN dan KNLN diperoleh energi aktivasi berturut-turut 0,357 eV dan 0,698 eV. Perbedaan yang cukup signifikan ini menunjukkan bahwa pada suhu di bawah 130°C, penambahan Li membuat energi aktivasi KNN meningkat sebesar 0,323 eV yang artinya konduktivitas KNN menurun dan bahan bersifat lebih resistif dibanding sebelum adanya doping. Peningkatan energi aktivasi ini berkaitan dengan energi ikat Li yang lebih kuat dibandingkan unsur yang disubstitusi, yakni K, sebagaimana dijelaskan pada analisa mekanisme polarisasi sebelumnya.

Pada rezim kedua, untuk KNN dan KNLN diperoleh energi aktivasi berturut-turut sebesar 0,741 eV dan 0,699 eV. Hal ini menunjukkan bahwa di atas temperatur 130°C adanya kenaikan konduktivitas material KNN akibat doping Li yang ditandai dengan penurunan nilai energi aktivasi sebesar 0,042 eV. Peningkatan konduktivitas ini diyakini terkait dengan peningkatan mobilitas pembawa muatan dalam material dengan adanya kenaikan suhu (Liu, 2012). Di atas temperatur batas, pembawa muatan yang berperan dalam konduksi pada material KNLN lebih mudah teraktivasi dibandingkan KNN.

Ketika BCT ditambahkan, nilai energi aktivasi KNN menurun sebesar 0,032 eV yang artinya konduktivitas KNN meningkat sehingga bahan bersifat lebih konduktif dibanding sebelumnya. Hal yang sama juga ditunjukkan ketika BST ditambahkan dimana terjadi penurunan energi aktivasi sebesar 0,183 eV. Fenomena ini sesuai dengan analisa hasil plot faktor disipasi pada gambar 5.10, dimana pada temperatur 100°C KNN-BCT dan KNN-BST memiliki faktor disipasi lebih besar dibandingkan KNN akibat adanya impuritas yang meningkatkan jumlah pembawa muatan. Pada rezim pertama ini, ada satu hal menarik untuk dikaji yakni perbedaan perilaku resistansi koefisien temperatur yang ditunjukkan oleh KNN-BCT dan KNN-BST. Di bawah temperatur batas, KNN-BCT menunjukkan perilaku resistansi koefisien temperatur positif sedangkan KNN-BST menunjukkan perilaku sebaliknya. Hal ini diduga karena ketidakstokiometri hasil proses pencampuran antara KNN dan BCT yang membentuk $(\text{KNa})\text{TiO}_3$ sedangkan hasil pencampuran KNN dan BST membentuk $(\text{BaSr})\text{NbO}_3$. Dalam bentuk $(\text{KNa})\text{TiO}_3$ terdapat kekurangan 1 kation pada situs B material KNN-BCT. Untuk memenuhi eksklusi Pauli terkait keseimbangan muatan,

maka harus ada *vacancy* oksigen. *Vacancy* oksigen inilah yang kemudian berperan menjadi pembawa muatan material KNN-BCT pada rezim pertama ditunjukkan dengan respon koefisien resistansi temperatur positif.

Sebaliknya dalam bentuk $(\text{BaSr})\text{NbO}_3$, setiap substitusi 1 ion pada situs A oleh Ba maupun Sr akan menyebabkan kelebihan 1 kation pada situs A material KNN-BST. Untuk memenuhi eksklusi Pauli terkait keseimbangan muatan, maka setiap substitusi 1 ion pada situs A harus diikuti dengan penambahan 1 elektron bebas yang mengakibatkan material menjadi kelebihan 1 elektron. Elektron inilah yang kemudian berperan menjadi pembawa muatan material KNN-BST dibawah temperatur batas, ditunjukkan dengan perilaku resistansi koefisiennya yang negatif. Semakin banyak pembawa muatan maka semakin tinggi faktor disipasinya yang berarti material menjadi semakin konduktif (Barsoum, 2003). Sehingga dapat dikatakan dalam kondisi tidak stokiometri KNN-BCT memiliki sifat lebih resistif dibandingkan dengan KNN-BST. Hal tersebut relevan dengan hasil kajian pada gambar 5.9 yang menyebutkan bahwa pada temperatur 100°C (di bawah temperatur batas kedua material) nilai faktor disipasi KNN-BST lebih besar dibandingkan dengan KNN-BCT.

Pada rezim kedua, untuk material KNN-BCT dan KNN-BST terlihat kurva menunjukkan perilaku resistansi koefisien temperatur negatif yang cukup tajam. Hal ini diduga karena diatas temperatur 220°C , baik pencampuran KNN dengan BCT maupun BST, akan terbentuk $(\text{BaCa})\text{NbO}_3$ atau $(\text{BaSr})\text{NbO}_3$ dimana rezim pembawa muatannya adalah elektron. Namun jika kita bandingkan rezim pertama dan kedua KNN-BST terlihat bahwa kurva pada rezim kedua lebih curam dibandingkan dengan pada rezim pertama. Hal ini diduga karena dibawah temperatur 220°C , KNN-BST memiliki 2 fasa yakni $(\text{KNa})\text{TiO}_3$ dan $(\text{BaSr})\text{NbO}_3$, dimana $(\text{BaSr})\text{NbO}_3$ bersifat lebih dominan (kadar fasa nya lebih banyak) sehingga ketika dilakukan karakterisasi listrik maka kurva yang terbentuk merupakan kombinasi diantara keduanya, akibatnya kemiringan kurva pada rezim pertama tidak setajam pada rezim kedua.

Temperatur batas dapat juga disebut sebagai temperatur transisi. KNN memiliki temperatur transisi 150°C dengan konduktivitas pada temperatur ini adalah $5,41 \times 10^{-10}$, temperatur transisi KNLN 130°C dengan konduktivitas

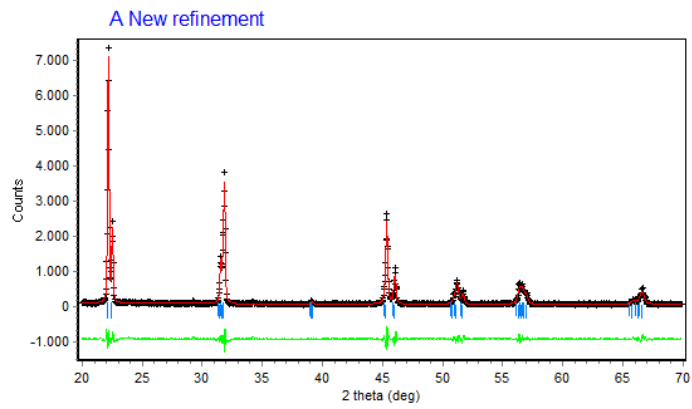
$2,80 \times 10^{-10}$, KNN-BCT pada 220°C dengan konduktivitas 356×10^{-10} dan KNN-BST pada 220°C dengan konduktivitas $53,8 \times 10^{-10}$. Dari data ini diketahui bahwa pada daerah transisi KNN-BCT memiliki konduktivitas terbaik dibandingkan dengan material lainnya.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

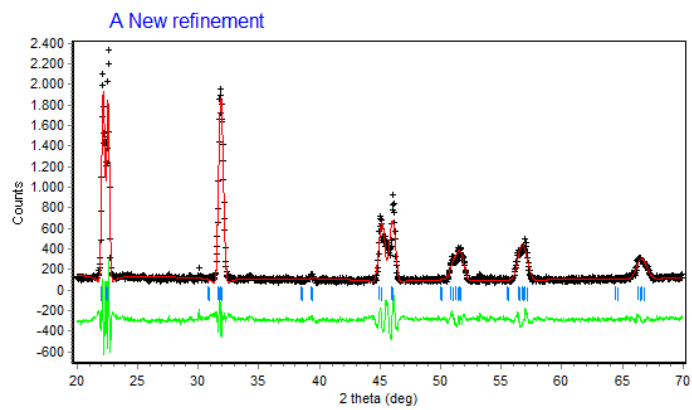
LAMPIRAN

A. Gambar Pola XRD Hasil Refinement

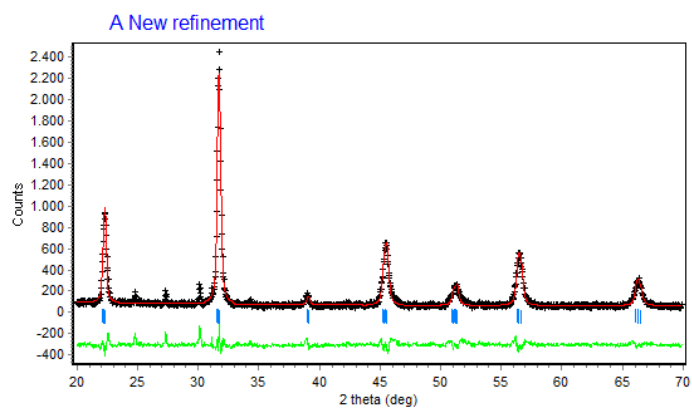
1. KNN sintering 1125°C/4 Jam



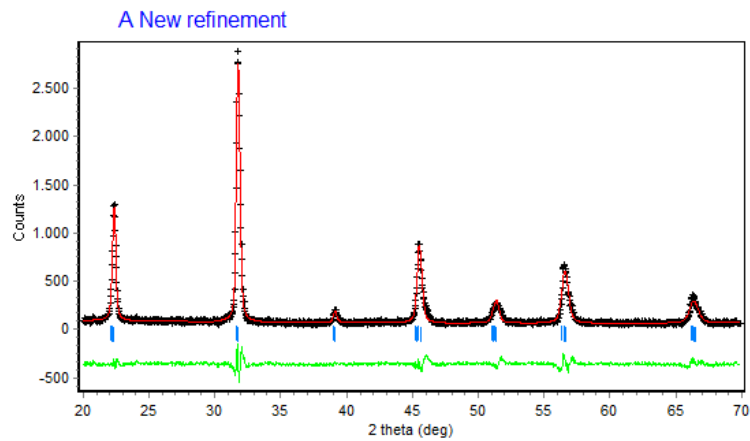
2. KNLN sintering 1100°C/2 jam



3. KNN-BCT sintering 1100°C/4 jam



4. KNN-BST sintering 1200°C/2 jam



B. Rekap Perhitungan Densitas Relatif

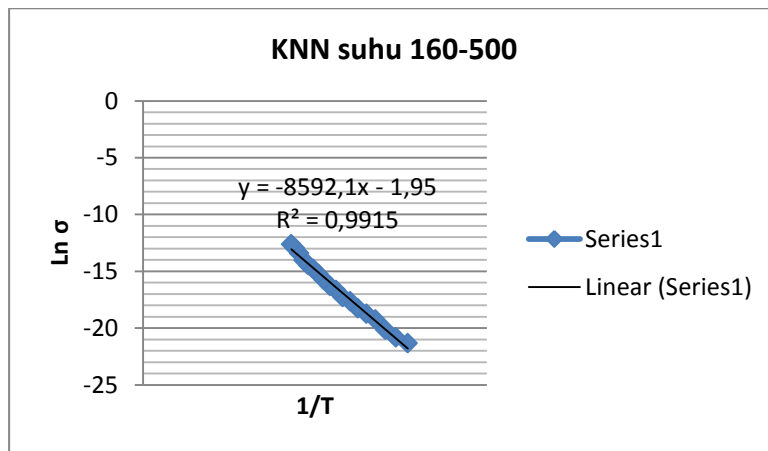
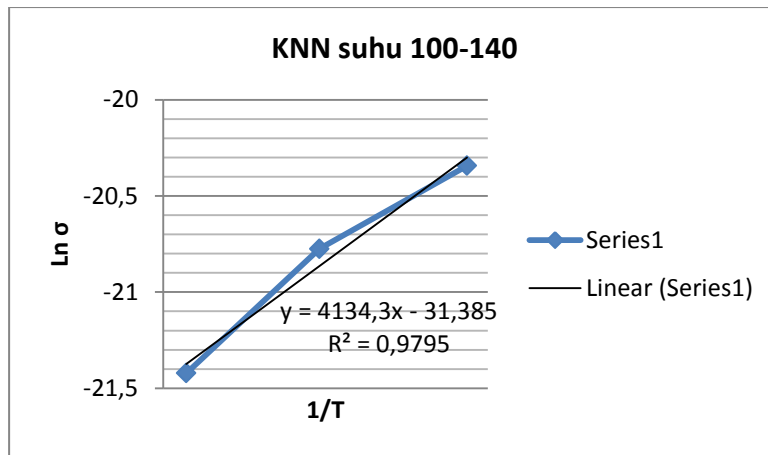
Sampel	Parameter Kisi (Å)			V (Å ³)	V _{teori}	m _{teori}	ρ _{teori}
	a	b	c				
KNN	3,95790	5,64192	5,68239	126,89	1,27E-22	2,85E-22	4,48
KNLN	3,94261	3,94261	4,01126	62,35	6,24E-23	2,83E-22	4,54
0.8KNN-0.2BCT	3,97856	3,97856	4,00043	63,32	6,33E-23	2,99E-22	4,73
0.8KNN-0.2BST	3,97672	3,97672	3,99484	63,18	6,32E-23	3,03E-22	4,79

Sampel	massa			ρ _{air}	Densitas (gr/cc)		%ρ _a /ρ _t
	kering	basah	dalam air		Archimedes	teori	
KNN	0,72	0,73	0,54	1	3,78	4,48	84,37
KNLN	0,79	0,79	0,60	1	4,15	4,54	91,39
0.8KNN-0.2BCT	0,76	0,84	0,59	1	3,13	4,73	66,09
0.8KNN-0.2BST	0,78	0,78	0,61	1	4,60	4,79	96,01

C. Perhitungan Energi Aktivasi

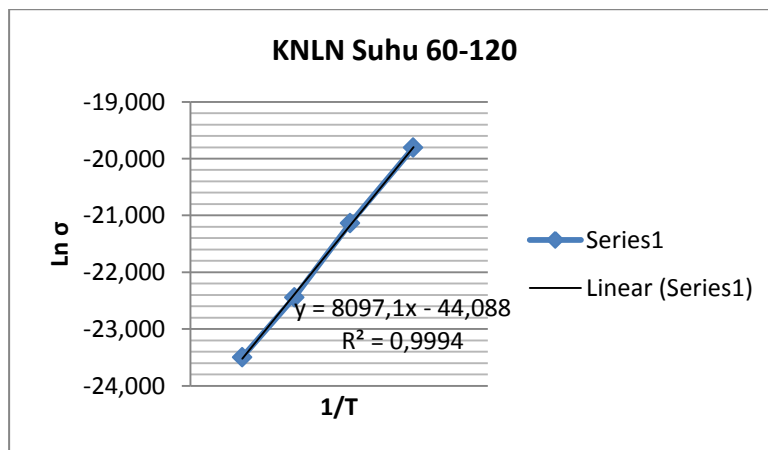
1. KNN

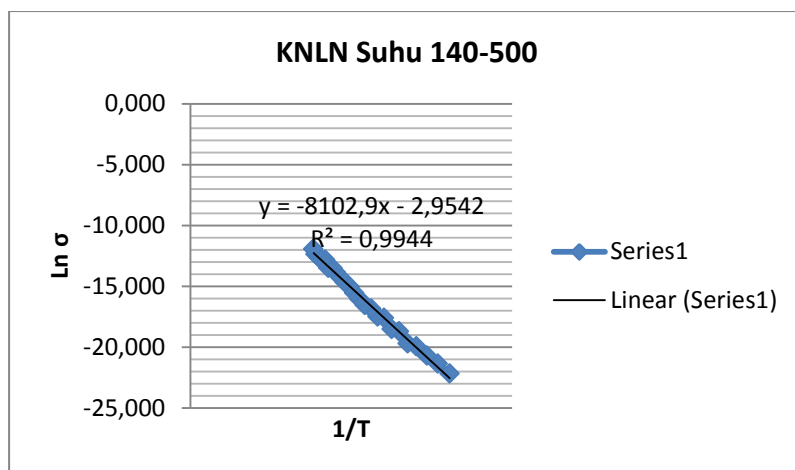
Rentang Suhu	a	konstanta Boltzman	Massa Elektron	Energi Aktivasi
100-140	4134	1,38E-23	1,60E-19	3,57E-01
160-500	8592	1,38E-23	1,60E-19	7,41E-01



2. KNLN

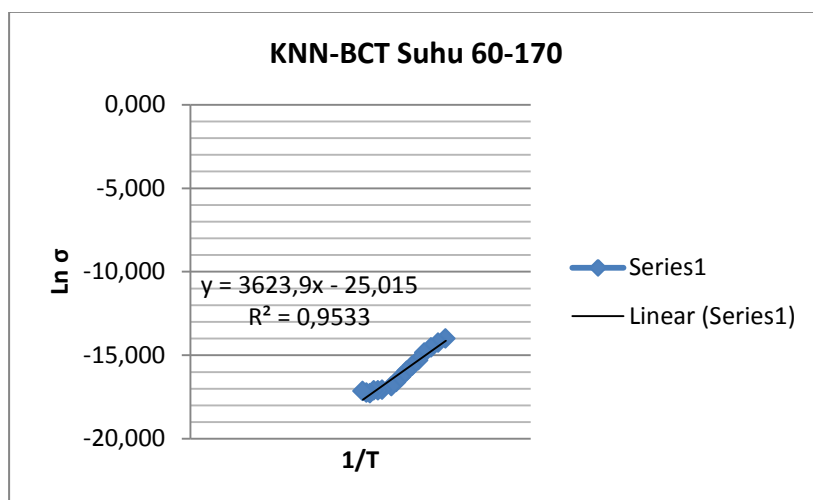
Rentang Suhu	a	konstanta Boltzman	Massa elektron	Energi Aktivasi
60-140	8097	1,38E-23	1,60E-19	6,98E-01
150-500	8102	1,38E-23	1,60E-19	6,99E-01

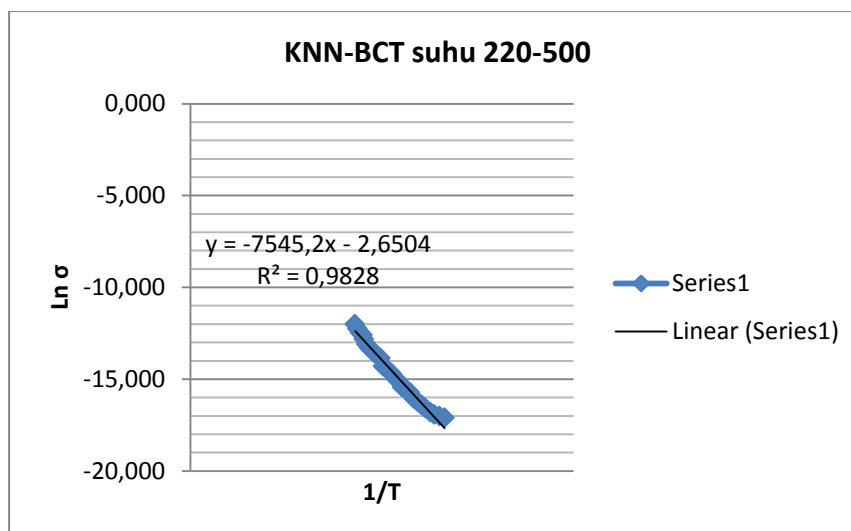




3. KNN-BCT

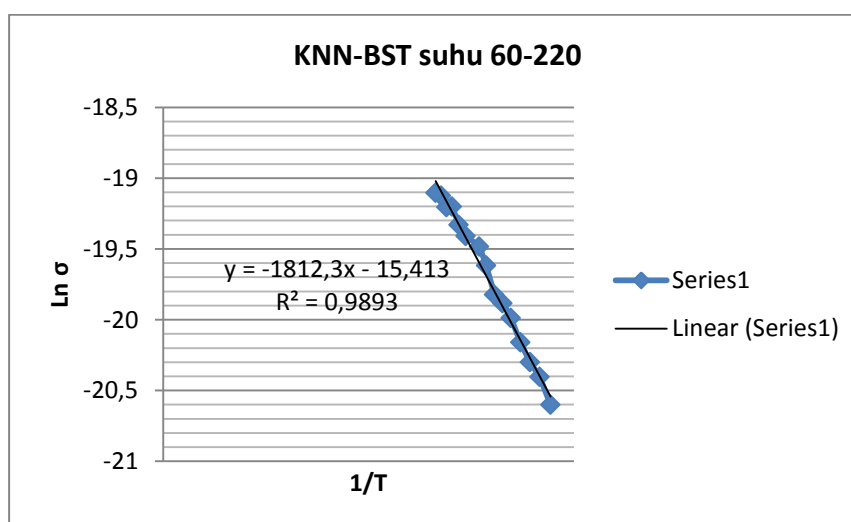
Rentang Suhu	a	konstanta Boltzman	Massa Elektron	Energi Aktivasi
60-170	3842	1,38E-23	1,60E-19	3,31E-01
220-500	-7545	1,38E-23	1,60E-19	-6,51E-01

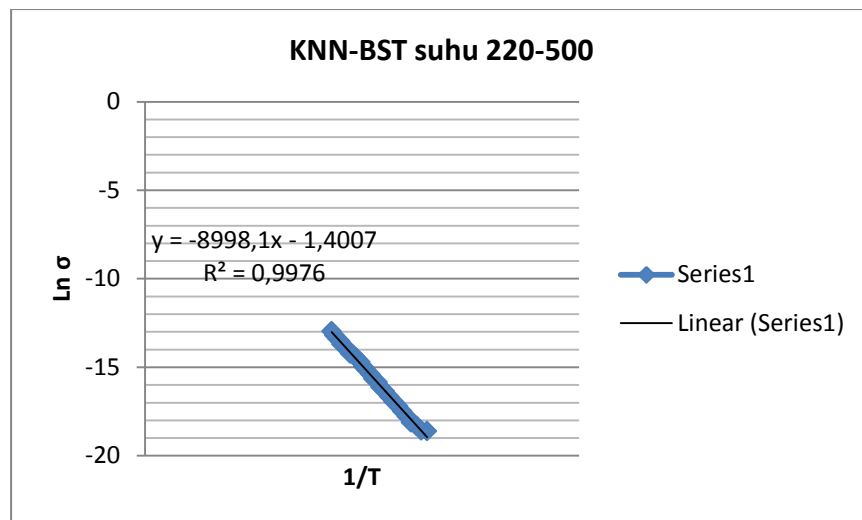




4. KNN-BST

Rentang Suhu	a	konstanta Boltzman	Massa Elektron	Energi Aktivasi
60-220	1812	1,38E-23	1,60E-19	1,56E-01
220-500	8998	1,38E-23	1,60E-19	7,76E-01





BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis material bebas timbal KNN, KNLN, KNN-BCT dan KNN-BST diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Perovskite fasa tunggal KNN dan KNLN berhasil disintesis menggunakan metode reaksi padat dengan excess 2% mol K, 8% mol Na dan 8% mol Li. Fasa tunggal KNN-BCT dan KNN-BST juga berhasil disintesis menggunakan gabungan antara metode reaksi padat dan kopresipitasi oksalat.
2. Analisa pola difraksi menunjukkan peranan Li, BCT dan BST adalah merubah struktur KNN dari perovskite orthorombik menjadi perovskite tetragonal dengan parameter kisi KNN mengecil.
3. Dari analisa data listrik diketahui bahwa peranan Li dalam KNN adalah membuat temperature curie KNN meningkat dari 220°C dan 420°C menjadi 510°C serta membuat KNN menjadi lebih resistif di bawah temperatur 130°C. Peranan BCT adalah menurunkan temperatur curie KNN menjadi 230°C dan BST menurunkan temperatur curie KNN menjadi 420°C. Di bawah 220°C penambahan BCT dan BST membuat material KNN lebih konduktif.

5.2 Saran

Penelitian lebih lanjut pada material ini dapat dilakukan terutama terkait peranan struktur elektronik terhadap sifat dielektrik material dengan analisa EXAF dan cara untuk menghasilkan densifikasi yang lebih bagus terutama pada material KNN-BCT.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Barsoum, M.W., 2003. Fundamental of Ceramics. IOP Publishing.
- Bunker, Grant.2010.Introduction to XAFS.Cambridge University Press: Cambridge
- Cheng, Y.H, et al.2000.Electronic Structure of the Fe-Cu-Nb-Si-B alloys by X-ray Absorption Spectroscopy. Applied physics letters vol.77 number 1
- Cho, C.W., Cha, M.R., Jang, J.Y., Lee, S.H., Kim, D.J., Park, S., Bae, J.S., Bu, S.D., Lee, S. and Huh, J., 2012. Ferroelectric Relaxor Properties of $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}x\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics. Current Applied Physics 12 1266-1271.
- Demirkiran, H., et al.2011.XANES Analysis Of Calcium And Sodium Phosphates And Silicates And Hydroxyapatite-Bioglass 45S5 Co-Sintered Bioceramics.Material Science And Engginering C 31 134-143
- Desmelinda, Ersal. 2015. Sintesis Dan Karakterisasi Listrik Material Ferroelektrik Bebas Timbal $0,8(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3)\text{-}0,2(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3)$ Dengan Metode Gabungan Reaksi Padat – Kopresipitasi Oksalat.Tesis Jurusan Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Du, H., Zhou, W., Luo, F., Zhu, D., Qu, S. dan Pei, Z., 2009. Phase structure, dielectric properties, and relaxor behavior of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-(Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free solid solution for high temperature applications. Journal of Applied Physics, 105, 124104.
- Fu, J. S., 2009. Ferroelectric materials and their applications in electronic circuits. Taiwan: National Central University Press
- Golmohammad, M., Nemati, A. dan Sani, M.A.F., 2012. Shynthesis and Dielectric Properties of Nanocrystalline BaSrTiO_3 . International Journal of Modern Physics: Conference Series Vol.5-188-195
- Hao, J., Li, W., Bai, W., Shen, B., Zhai J., 2013. Phase structures and electrical properties of $(1-x)(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})\text{NbO}_3\text{-}x(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free ceramics. Ceramics International, 39, S685–S689.
- Kingery, W.D., 1976. *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, 2 edition. ed. Wiley-Interscience, New York.
- Kodre, A, et al.2009.Extended x-ray absorption fine structure study of phase transitions in the piezoelectric perovskite $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$.Journal of Applied Physics 105, 113528

- Kumar, P., Pattanaik, M., Sonia, 2013. Synthesis and characterizations of KNN ferroelectric ceramics near 50/50 MPB. *Ceramics International*, 39(1), 65–69.
- Lee, S.H., Lee, S.G., Lee, Y.H., 2012. Piezoelectric and dielectric properties of $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-0.02\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. *Materials Research Bulletin*, 47(10), 2863–2866.
- Maghfiroh, A.M., 2015. Sintesis dan Karakterisasi Material Feroelektrik Bebas Timbal $0,8(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3)-0,2(\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Zr}_{0,5}\text{TiO}_3)$ dengan Metode Gabungan Reaksi Padat dan Kopresipitasi. Tugas Akhir Jurusan Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Moulson, A.J., Herbert, J.M., 2003. *Electroceramics (Second Edition)-Material, Properties and Application*. John Wiley & Sons
- Orayech, B., Faik, A., López, G.A., Fabelo, O., Igartua, J.M., 2015. *Mode-crystallography analysis of the crystal structures and the low- and high-temperature phase transitions in $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$* . *J. Appl. Crystallogr.* 48, 318–333. doi:10.1107/S1600576715000941
- Rani, R., Sharma, S., Rai, R., Kholkin, A.L., 2012. Dielectric behavior and Impedance analysis of Lead-free CuO doped $(\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50})0.95(\text{Li}_{0.05}\text{SbLi}_{0.05}\text{NbLi}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics (*Accepted Manuscript*). *Solid State Sciences*.
- Rohmah, N.A., 2014. Sintesis dan Karakterisasi Material $0,8\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3-0,2\text{Ba}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ Bebas Timbal dengan Metode Reaksi Padat. Tesis Jurusan Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember
- Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T, et al., 2004. Lead-Free Piezoceramics. *Nature*, 432, 84–87.
- Singh, K.Chandramani et al.2010.Structure and Electrical Properties of LI and Ta-subtituted $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramic Prepared from Nanopowders. *Jo. Alloys Comp.* 496(2010)-722
- S. Suasmoro, S. Pratapa, D. Hartanto, D. Setyoko dan U.M. Dani, 2000. The characterization of mixed titanate $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ phase formation from oxalate coprecipitated precursor. *Journal of European Ceramic Society* 20 309-314.
- Suasmoro, 2012. Feroelektrik Barium Strontium Titanat ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$)-Struktur, Synthesis, Karakteristik Elektrik. Surabaya: ITS Press.
- Tanaka, T, et al.1996.XAFS study of Niobium on Alumina.catalysis today 28 hal 71-78.

- Utomo, H.P., 2013. Pengaruh Lama Penggerusan Terhadap Konstanta Dielektrik, Kekerasan, dan Mikrostruktur Keramik Oksida SiO₂-MgO. SKRIPSI Jur. Fis.-Fak. MIPA UM
- Wang, P., Li, Y., Lu, Y., 2011. Enhanced piezoelectric properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(11), 2005–2012.
- Wang, Y. L., Lu, Y. Q., Wu, M. J., Wang, D. dan Li, Y.X., 2012. Low-temperature sintering and electrical properties of (K,Na)NbO₃ based lead-free ceramics with high curie temperature. *Ceramics International*, 38S S295-S299.
- Zhuang, Yongyang et all. Fabrication of flexible energy harvesting device based on K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ nanopowders. *J. Alloys Comp.* 629 (2015) 113–117

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis “Dian Agustinawati”, istri dari Bayu Wijaya ini lahir di Kota Ponorogo pada 31 Juli 1990, merupakan anak ke 1 dari 3 bersaudara dari pasangan Sumari dan Katin. Semasa kecil penulis menempuh pendidikan formal yakni di TK RA Muslimat, SD 01 Keniten, SMPN 02 Ponorogo, dan SMAN 03 Ponorogo. Setelah lulus SMA pada tahun 2009 penulis bekerja di sebuah pabrik sepatu milik Denmark yakni PT ECCO sebagai karyawan di bagian produksi. Pada tahun 2010 penulis mengikuti SNMPTN dan diterima di program sarjana jurusan Fisika FMIPA ITS dengan mengambil bidang minat fisika material. Pada tahun 2014 penulis berkesempatan melanjutkan jenjang magister dengan beasiswa *Fresh Graduate* dari DIKTI di tempat yang sama.

Selama kuliah S1 penulis aktif dalam kegiatan di laboratorium yakni sebagai asisten laboratorium fisika dasar, fisika madya dan koordinator asisten laboratorium fisika material. Penulis pernah pula menjadi pemakalah dalam Simposium Fisika Nasional di Malang pada tahun 2013 lalu. Selain itu penulis pernah menjadi asisten mata kuliah fisika dasar 1 dan 2. Selama 2 tahun terakhir penulis bekerja sebagai tutor kelompok ilmiah remaja di SDN Kertajaya 04 Surabaya. Sedangkan selama kuliah S2 penulis aktif di Himpunan Mahasiswa Pascasarjana ITS sebagai asisten sekjen, tutor privat, dan riset mengenai material feroelektrik bebas timbal di laboratorium fisika keramik tempat penulis menempuh jenjang magister.